

---

I. *Beobachtungen über einige Bedingungen der Entstehung von Tönen; von A. Seebeck.*

---

Die Sirene von Cagniard-Latour, so wie die Zahnräder und die Stabvorrichtung, deren sich Savart zur Erzeugung sehr hoher und sehr tiefer Töne bediente, sind, wie man weiß, von ihren Erfindern zu verschiedenen interessanten Beobachtungen über die Natur der Töne angewendet worden. Diese Apparate geben gewisse Umstände bei der Erzeugung eines Tones auf eine einfache Weise in die Hand des Beobachters, und können daher zur Beantwortung mancher Fragen in der Akustik benutzt werden, über welche die gewöhnlichen Arten der Tonerzeugung nicht geeignet sind Aufschluss zu geben. Dabei darf allerdings nicht vergessen werden, daß die von jenen Apparaten ausgehenden Wellen nicht ganz von derselben Natur sind, wie die durch stehende Schwingung eines elastischen Körpers erzeugten Wellen zu seyn pflegen, und daß daher die an ihnen erhaltenen Resultate nicht unbedingt auf jede andere Art der Tonerzeugung übertragen werden dürfen, ein Umstand, welcher namentlich bei den meisten der nachfolgenden Beobachtungen nicht außer Acht zu lassen ist.

Der Apparat, dessen ich mich zu diesen Beobachtungen bedient habe, ist eine Sirene, welche zugleich die Stelle eines Zahnrades vertritt. Um aber die Versuche mit wenig Umständen möglichst variiren zu können, habe ich demselben folgende Einrichtung gegeben.

Eine wagerechte Axe wird von einem Gewichte mit-  
telst eines Wellrades und Schnurlaufs in hinreichend schnelle Drehung versetzt; ein Paar Windflügel dienen,

in Verbindung mit der Reibung, diese Bewegung zu reguliren. Die Axe trägt eine starke hölzerne, mit Blei beschwerte runde Scheibe von  $7\frac{1}{4}$  Zoll Durchmesser, an welcher die zum Versuche bestimmten durchlöchernten Scheiben concentrisch befestigt werden. Diese letzteren, zwölf Zoll im Durchmesser haltend, sind von dünner glatter Pappe; die Löcher, fast zwei Linien im Durchmesser haltend, sind in einem Abstände von 4 bis  $5\frac{1}{2}$  Zoll vom Mittelpunkt mit einem genauen Kreistransporteur eingetragen und mit dem Locheisen geschlagen; die Anzahl der Löcher ist auf den verschiedenen von mir gebrauchten Scheiben sehr ungleich (von 12 bis 120), doch meistens so gering, daß die Zwischenräume zwischen den Löchern größer sind als ihre Durchmesser. Bei den Versuchen wurde entweder mit einem Glasröhrchen, dessen Mündung etwas enger ist, als die Löcher, ein Luftstrom gegen die in Drehung befindliche Löcherreihe geblasen, wo dann der Ton wie auf der Sirene von Cagniard-Latour entsteht, oder es wurde auch eine aus Kartenblatt geschnittene Spitze so gegen die Scheibe gehalten, daß sie beim Umdrehen in die Löcher einschlagen mußte, wo dann diese Vorrichtung statt eines Savart'schen Zahnrades diente. Die Scheiben machten gewöhnlich 6 bis 12 Umdrehungen in einer Secunde. Dieser Apparat gewährt den Vortheil, daß man mit wenig Aufwand von Zeit und Mitteln die Versuche vielfach variiren und den Löcherscheiben jede beliebige Construction geben kann. Es gewährt in vielen Fällen eine große Hülfe, wenn man auf dieselbe Scheibe concentrisch mehrere Löcherreihen setzt, um ihre Töne unter einander zu vergleichen; das Instrument kann dann als eine Verbindung von mehreren Sirenen angesehen werden.

Die nachstehenden Beobachtungen können in sofern unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt gefaßt werden, als sie sämmtlich die Frage berühren: was entsteht, wenn

auf zwei oder mehreren Sirenen im Einklange gleichzeitig der Ton angegeben wird? Man hört in diesem Falle gewöhnlich denselben Ton, wie von jeder einzeln, nur häufig stärker, es kann aber derselbe auch entweder verschwinden, oder zwar bleiben, aber von andern Tönen begleitet seyn, oder endlich ganz durch einen andern Ton ersetzt werden. Die nachfolgenden Beobachtungen liefern unter I, II und III Belege zu diesen drei Fällen.

I. Interferenz beim Anblasen der Sirene.

1) *Interferenz zweier Unisonotöne.* Man richte gegen eine Löcherreihe der Sirene zwei Röhren von den beiden entgegengesetzten Seiten her, senkrecht gegen die Scheibe, und zwar so, daß wenn die eine sich vor einem Loche befindet, auch die andere sich einem (etwa dem nächsten) Loche gegenüber befindet. Bläst man mit *einer* dieser Röhren gegen die in Umdrehung befindliche Scheibe, so geben sie, jede einzeln, denselben Ton; bläst man aber mit beiden zugleich, so verschwindet der Ton, und man hört nur, oder fast nur, das Sausen, welches das Durchströmen der Luft verursacht, indem sich die beiderlei Luftstöße, ihrer entgegengesetzten Richtung wegen, zwar nicht an dem Orte ihrer Entstehung, wohl aber bei ihrer Fortpflanzung und im Ohre des Beobachters gegenseitig aufheben. Sind die Röhren recht genau zu diesem Zwecke aufgestellt und die beiderlei Luftströme, aus *einer* Windlade durch Röhren gleicher Weite kommend, von gleicher Stärke, so ist der Erfolg dieses Versuches sehr auffallend. Stellt man dagegen die Röhren so auf, daß ihre Stöße nicht gleichzeitig, sondern alternirend erfolgen, so hört man den ursprünglichen Ton, und zwar verstärkt. Man kann den Versuch auch so anstellen, daß man auf einer Scheibe concentrisch zwei Reihen Löcher von gleicher Zahl anbringt, und dann die eine von der einen, die andere von der andern Seite anbläst; treffen die beiden entgegengesetzten Stöße ge-

nau zusammen, so heben sich die beiden Töne auf; alterniren jene, so verstärken sich diese. Man hat in diesem Falle zwei Sirenen, welche, bei dem vollkommenen Isochronismus ihrer Impulse, die beiden Zustände der Aufhebung und Verstärkung getrennt zu beobachten und dauernd festzuhalten gestatten, welche beim unvollkommenen Einklang zweier Töne mit einander abwechseln müssen, und die bekannten Schwebungen zu erzeugen scheinen.

2) *Aufhebung eines Tons durch seine tiefere Octave.* Wenn man auf eine Scheibe concentrisch zwei Löcherreihen setzt, von denen die eine doppelt so viel Löcher hat, als die andere, so giebt sie die Octave von dem Tone der letzteren, und man hört, wenn beide gleichzeitig angeblasen werden, in der Regel auch beide Töne zugleich. Nur wenn das Anblasen von den beiden entgegengesetzten Seiten her, und zwar so erfolgt, daß jeder Luftstoß des tieferen Tones mit einem des höheren genau zusammentrifft, verschwindet der höhere Ton und man hört den tieferen allein. In diesem Falle heben sich nämlich die sämtlichen Impulse des tieferen gegen die abwechselnden Impulse des höheren auf, und es bleibt nur die andere Hälfte von denen des letzteren übrig, welche nun natürlich die tiefere Octave giebt. Es versteht sich, daß dies nur dann stattfindet, wenn die Impulse in der angegebenen Weise zusammentreffen, und es kommen sogleich wieder beide Töne zum Vorschein, wenn man eine von beiden Röhren gegen einen andern Punkt der dazu gehörenden Löcherreihe richtet. Man kann auf diese Weise leicht, wenn man eine der beiden Röhren abwechselnd in zwei verschiedene Stellen bringt, den einfachen (tieferen) Ton mit dem Zusammenklingen beider abwechseln lassen, und dadurch das Verschwinden des höheren sehr auffallend machen.

Obgleich diese beiden Versuche nichts enthalten, was nicht vorhergesehen werden konnte, so schien es doch



zur Vervollständigung des Folgenden angemessen ihnen hier eine Stelle zu geben.

## II. Erscheinungen bei gestörtem Isochronismus der Impulse.

Ich habe in diesen Annalen, Bd. LI S. 15 gelegentlich die Bemerkung mitgetheilt, daß eine Reihe schnell auf einander folgender Impulse, welche nicht isochronisch zum Ohre gelangen, sondern so, daß die Zwischenzeit zwischen je zweien abwechselnd  $t$  und  $t'$  beträgt, einen Ton geben, als ob die Zwischenzeit  $t+t'$  wäre. In der That ist es dieser Ton, den man unter solchen Umständen jederzeit hört. Ich muß jedoch zur Vervollständigung dieses Satzes hinzufügen, daß man außerdem auch noch einen andern, höheren Ton wahrnehmen kann. Wenn nämlich erstens  $t$  und  $t'$  nicht zu sehr verschiedenen von einander sind, so hört man zugleich einen Ton von der Schwingungsdauer  $\frac{t+t'}{2}$ , also die höhere Octave des ersteren. Man beobachtet dieß sehr leicht, wenn man der Sirene ein System von Löchern mit abwechselnd größeren und kleineren Zwischenräumen giebt, wie das nachstehende

$$\dot{a} \quad \dot{b} \quad \dot{a}' \quad \dot{b}' \quad \dot{a}'' \quad \dot{b}'' \quad \dot{a}''' \quad \dot{b}'''$$

und dann mit einer Röhre bläst oder mit einem Kartenblatte anschlägt, indem durch die Längen  $ab$ ,  $a'b'$  etc. einerseits und  $ba'$ ,  $b'a''$  etc. andererseits die Zeiten  $t$  und  $t'$  bestimmt werden <sup>1</sup>). Man hört in diesem Falle 1) einen Ton von der Höhe, als ob nur die eine Hälfte der Löcher, z. B. die Löcher  $a$ ,  $a'$ ,  $a''$  etc., vorhanden

- 1) Man erreicht dasselbe auch, wenn man eine Reihe von Löchern gleichen Abstandes gleichzeitig und von *einer* Seite her mit zwei Röhren anbläst, deren Abstand von einander kein Vielfaches von dem halben Abstände der Löcher ist, oder endlich durch gleichzeitiges Anblasen zweier solcher Reihen von gleicher Löcherzahl.

wären, und 2) wenn die Räume  $ab$  und  $ba'$  nicht sehr ungleich sind, auch den Ton, als ob die Löcher  $b$ ,  $b'$ ,  $b''$  etc. auf der Mitte zwischen  $a$ ,  $a'$ ,  $a''$  etc. ständen. Je geringer der Unterschied der beiderlei Abstände  $ab$  und  $ba'$  ist, desto deutlicher wird der letztere und desto schwächer der erstere. Man sieht dies aus folgenden Beobachtungen.

Ich hatte auf eine Scheibe 60 Löcher gesetzt, deren Abstände abwechselnd  $5^\circ$  und  $7^\circ$  betragen <sup>1)</sup> und an dieser denselben Ton wahrgenommen, wie auf einer andern Reihe derselben Scheibe, welche 30 Löcher, sämmtlich in Abständen von je  $12^\circ$  enthielt. Bei einer Wiederholung dieses Versuchs schien es mir, daß der erstere Ton sich von dem letzteren durch eine schwache Beimischung seiner höheren Octave unterschied, was besonders merklich wurde, wenn man beide Reihen unmittelbar nach einander anblies.

Um dies deutlicher wahrzunehmen setzte ich auf eine Scheibe vier Löcherreihen, nämlich 1) 18 Löcher in Abständen von je  $20^\circ$ ; 2) 36 Löcher in Abständen von je  $10^\circ$ ; 3) 36 Löcher, deren Abstände abwechselnd  $9\frac{1}{2}$  und  $10\frac{1}{2}$  Grad betragen, und 4) 36 Löcher abwechselnd  $9^\circ$  und  $11^\circ$  von einander entfernt. Es gab also die zweite Reihe die Octave von dem Tone der ersten; die dritte Reihe aber, so wie die vierte, gab diese beiden Töne zugleich, wobei auf der dritten der höhere, auf der vierten der tiefere mehr hervortrat. Bekanntlich klingen leicht zwei genau um eine Octave verschiedene Töne zusammen fast wie *ein* Ton; allein hier wird das gleichzeitige Vorhandenseyn beider Töne auf jeder der zwei letzten Reihen sogleich sehr auffallend durch den Contrast, wenn man sie einerseits mit dem einfachen tieferen Tone der ersten, und andererseits mit dem höheren der zweiten Reihe vergleicht.

1) Die Abstände sind immer vom Mittelpunkte eines Lochs bis zu dem des nächsten gerechnet.

Eben so giebt eine Reihe von Stößen, deren Zwischenzeiten abwechselnd  $t, t', t'', t, t', t''$  etc. sind, sowohl den Ton von der Schwingungsdauer  $t+t'+t''$ , als auch, wenn die drei Zwischenräume nicht zu ungleich sind, den Ton von der Schwingungsdauer  $\frac{t+t'+t''}{3}$ .

Eine Scheibe mit 36 Löchern, deren Abstände  $9\frac{1}{2}, 10, 10\frac{1}{2}, 9\frac{1}{2}, 10, 10\frac{1}{2}$  etc. Grade betrugen, liefs beim Anblasen oder Anschlagen zwei Töne erkennen; der höhere hatte dieselbe Höhe, als ob die Löcherabstände sämmtlich  $10^\circ$  betrügen, der andere schwächere war um eine Duodecime tiefer, also von einer drei Mal gröfseren Schwingungsdauer. Eine andere Reihe, wo die Abstände der Löcher 9, 10, 11, 9, 10, 11 etc. Grad betrugen, gab dieselben beiden Töne, aber den tieferen stärker als den höheren.

Läfst man die Abstände zwischen den Löchern in unregelmäßiger Folge wechseln, doch so, dafs sie sich nicht zu sehr von einem Mittelwerthe entfernen, so hört man nur *einen*, mehr oder weniger unvollkommenen Ton, dessen Höhe jenem Mittelwerthe entspricht.

Man sieht aus diesen Versuchen, dafs das Gehörorgan einerseits die Fähigkeit besitzt, ein System von Impulsen, wie die hier beschriebenen (mit Ausnahme des letzten, unregelmäßigen), in zwei oder drei Systeme von isochronen Impulsen zu zerlegen, z. B. das System  $a, b, a', b', a'', b''$  etc. der obigen Figur in die Systeme  $a, a', a''$  etc. und  $b, b', b''$  etc.; dafs es aber andererseits auch durch einen nur einigermaßen angenäherten Isochronismus den Eindruck einer bestimmten Tonhöhe empfängt, wie von vollkommenem Isochronismus. Die Gränzen, bis zu welchen man sich vom Isochronismus entfernen kann, sind weiter, als man vielleicht erwarten möchte, indem z. B. bei dem Verhältnifs 9 : 11 und selbst 5 : 7 noch der dem Mittelwerthe entsprechende Ton gehört wurde, da doch bei ganz regelmäfsi-

gen Schwingungen das Verhältniß der Schwingungsdauer 9 : 11 mehr als eine kleine Terz und 5 : 7 fast eine halbe Octave beträgt.

Bei den vorhergehenden Versuchen konnte ich außer den beiden bezeichneten Tönen keinen weiteren wahrnehmen, und z. B. bei abwechselnder Schwingungsdauer  $t$  und  $t'$  nur die Töne von der Schwingungsdauer  $t+t'$  und  $\frac{t+t'}{2}$  erkennen. Da aber nach einem älteren interessan-

ten Versuche von Savart schon zwei aufeinanderfolgende Impulse einen Ton erkennen lassen, dessen Höhe von der Zwischenzeit der beiden Impulse abhängt, so war es auffallend, daß man nicht zugleich die Töne von der Schwingungsdauer  $t$  oder  $t'$  hörte. In der That wird wenigstens der höhere von beiden bemerkbar, wenn man  $t$  und  $t'$  ungleicher nimmt, als bei den vorhergehenden

Versuchen, während alsdann natürlich der Ton  $\frac{t+t'}{2}$  verschwindet. Recht deutlich hatte ich indess jenen der Schwingungsdauer  $t$  entsprechenden Ton nur dann, wenn  $t'$  ein Vielfaches von  $t$  war. Auf einer Scheibe, wo die Löcherabstände abwechselnd  $10^\circ$  und  $20^\circ$  betrugen, hatte ich außer dem Tone, wie von  $30^\circ$  Abstand ( $t+t'$ ), auch den Ton wie von lauter  $10^\circ$  auseinanderstehenden Löchern. Eben so hatte ich, da ich die Abstände abwechselnd  $3^\circ$  und  $9^\circ$  machte, die den Entfernungen  $12^\circ$  und  $3^\circ$  entsprechenden Töne, und da jene  $4^\circ$  und  $16^\circ$  betrugen, die der 20 und 4 zukommenden Töne.

Wenn  $t'$  zwar größer als  $t$ , aber nicht ein Vielfaches von  $t$  war, so schien mir, neben dem Tone  $t+t'$ , theils ebenfalls der der Schwingungsdauer  $t$  entsprechende Ton vorhanden zu seyn, theils auch wohl ein noch höherer, dem gemeinsamen Maasse von  $t$  und  $t'$  entsprechender Ton schwach mitzuklingen. Doch haben mir die Resultate meiner Beobachtungen hierüber noch einigen Zweifel gelassen.

Wurden die Zwischenzeiten der Impulse abwechselnd  $t, t, t', t, t, t'$  etc. gemacht, so wurde jederzeit der Ton von der Schwingungsdauer  $t$  gehört,  $t$  mochte kleiner oder größer seyn, als  $t'$ .

III. Dürfen die zu einem Tone gehörenden Impulse abwechselnd von verschiedenen Punkten ausgehen?

Savart hat kurze Zeit, ehe ein zu früher Tod seiner ausgezeichneten Thätigkeit ein Ziel gesetzt hat, einige ältere Beobachtungen bekannt gemacht, aus welchen er folgenden Schluss zieht: die Höhe eines Tones hängt nicht nur ab von der Anzahl isochroner Impulse, welche in einer gegebenen Zeit zu unserem Gehörorgane gelangen, sondern es dürfen auch die Wellen nicht abwechselnd von zwei oder mehreren verschiedenen Punkten ausgehen. (S. dies. Annal. Bd. LI S. 355.) Ich werde jedoch zeigen, daß ein Theil der Versuche, welche diesem neuen Lebratze zum Grunde liegen, mit einem entschieden entgegengesetzten Erfolge angestellt werden kann, und der übrige Theil einer andern Auslegung fähig ist.

Savart setzte nämlich 1) zwei Räder mit einer gleichen Anzahl von Zähnen auf eine gemeinsame Axe, und zwar so, daß die Zähne des einen den Zahnlücken des andern entsprachen, und hielt während ihrer Umdrehung ein Kartenblatt gegen beide; obgleich hier die Zahl der Impulse offenbar verdoppelt wird, so fand er doch den Ton nicht eine Octave höher, sondern von derselben Höhe, wie wenn eines allein tönte; diels fand selbst dann statt, wenn beide Räder einander bis zur Berührung genähert waren, und Savart glaubt den Grund davon in keinem andern Umstande suchen zu können, als darin, daß die Impulse abwechselnd von zwei verschiedenen Punkten ausgehen. Er blies 2) von der Seite her gegen die Zähne des Rades aus zwei Oeffnungen, die um den halben Abstand der Zähne von einander entfernt

waren; auch hier entstand durch diese Verdopplung der Luftstöße nicht die Octave, sondern die Höhe des Tones war dieselbe, wie wenn man das Rad mittelst einer Karte ansprechen liefs, was Savart eben jener Ursache zuschreibt.

Ich mufs vermuthen; dafs der Apparat, dessen sich dieser ausgezeichnete Physiker bei diesen Versuchen bediente, nicht geeignet war, für den vorliegenden Zweck die erforderliche Genauigkeit zu geben, da ich an meiner Sirene ein ganz anderes Resultat erhalten habe. Ich habe den Versuch ebenfalls mehrfach abgeändert, immer mit gleichem, jenem Satze Savart's widersprechenden Erfolge.

1) Ich nahm eine Scheibe, auf welcher sich nur zwölf Löcher in Abständen von  $30^\circ$  befinden, und blies dieselbe mit zwei Röhren an, welche  $15^\circ$  von einander entfernt waren <sup>1)</sup>; es entstand sogleich die Octave des Tones, welchen jede Röhre einzeln gab, so deutlich, dafs darüber nicht der mindeste Zweifel bleiben konnte. Man hört zwar gewöhnlich auch den tieferen Ton schwach mitklingen, wie dies nach den unter II. angeführten Versuchen der Fall seyn mufs, wenn der Abstand der Röhren von einander nicht genau dem halben Abstände der Löcher gleich ist, oder auch wenn die beiden Luftstöße nicht ganz gleiche Stärke haben; allein derselbe verschwindet um so mehr, je genauer man in diesen Beziehungen den Versuch macht. Das Resultat ist übrigens selbst bei einer mässigen Genauigkeit nicht zweifelhaft durch den Contrast, welcher bemerkt wird, wenn man abwechselnd mit einer und mit beiden Röhren bläst. — Da dieser Versuch mit dem zweiten von Savart wesentlich ganz identisch ist, so mag die Verschiedenheit des Erfolgs wohl hauptsächlich daher kommen, dafs

1) Die Röhren waren von einer und derselben Seite her gegen die Scheibe gerichtet, wie dies im Folgenden immer, wo nicht das Gegentheil ausdrücklich bemerkt ist, vorausgesetzt werden wird.

es bei dem geringen Abstände der Zähne an Savart's Rädern mehr Schwierigkeit haben muß, den Abstand der beiden Löcher dem halben Abstände der Zähne in hinreichender Genauigkeit gleich zu machen; auch wird die Beobachtung durch den Umstand erschwert, daß die Zähne nicht breiter sind, als ihre Abstände; dennoch würde wahrscheinlich die höhere Octave von Savart nicht ganz unbemerkt geblieben seyn, wenn er den Ton von den zwei Oeffnungen mit dem von *einer* solchen Oeffnung, statt mit dem von einem Kartenblatte verglichen hätte. — Der Erfolg, wie ich ihn hatte, ist nicht nothwendig an jene großen Zwischenräume zwischen den Löchern geknüpft, sondern wird nur hier am leichtesten und vollkommensten erlangt; ich habe selbst auf einer Scheibe von 120 Löchern, deren Zwischenräume ihrem Durchmesser ziemlich gleich sind, beim Anblasen mit zwei dünnen Luftstrahlen durch einiges Probiren die Octave noch hinreichend kenntlich erhalten; nur wird in diesem Falle der Ton aus leicht begreiflichen Gründen schwach.

2) Ganz mit demselben Erfolge habe ich auch die Zahl der Impulse drei Mal größer gemacht, indem ich die zuvor erwähnte Scheibe von zwölf Löchern mit drei Röhren anblies, welche  $10^\circ$  von einander abstanden. Der Ton war richtig die Duodecime von demjenigen, welcher beim Blasen mit *einer* Röhre entstand.

3) Noch leichter ist die Ausführung des Versuchs in folgender Weise. Ich setzte auf eine Scheibe zwei concentrische Löcherreihen in 4 und 5 Zoll Abstand vom Mittelpunkt, jede mit 36 Löchern, so daß die Abstände der Löcher  $10^\circ$  betragen; dieselben stehen alternirend, so daß die zu der einen Reihe gehörenden Halbmesser genau in der Mitte zwischen denen der andern liegen. Bläst man nun gegen beide Reihen mit zwei Röhren, deren Mündungen auf einem und demselben Radius liegen, so alterniren die Luftstöße von der einen Röhre

genau mit denen von der andern, und der Ton ist die Octave dessen, welchen *eine* Röhre allein giebt. Obgleich auch hier die Impulse abwechselnd von zwei verschiedenen Punkten, nämlich von den beiden Röhrenmündungen ausgehen, so ist doch die Octave so rein, daß zwischen ihr und dem Tone einer einzelnen Reihe von doppelter Löcherzahl kaum der leiseste Unterschied zu bemerken ist, wenn man diese beiden Töne auf einer und derselben Scheibe erzeugt, und zum Vergleiche unmittelbar mit einander abwechseln läßt.

4) In ähnlicher Weise habe ich mit drei concentrischen Löcherreihen und drei dazu gehörenden Röhren die Zahl der Luftstöße drei Mal größer gemacht, und ebenfalls die Duodecime erhalten.

5) An den beiden letzten Scheiben konnte ich auch den Versuch so anstellen, daß er mit dem ersten Savart'schen Versuche im Wesentlichen übereinstimmt, indem ich nämlich die Löcher, statt mit Röhren anzublasen, mit spitzen Kartenblättern anschlug. Ich schnitt an einem Kartenblatt zwei Spitzen, welche gegen die beiden Löcherreihen der unter 3. erwähnten Scheibe so gehalten wurden, daß sie alternirend in die Löcher einschlugen; auch hier war der Ton um eine Octave höher, als wenn nur *eine* Spitze gegen die eine Reihe gehalten wurde. Eben so erhielt ich mit drei Spitzen an der unter 4. genannten Scheibe die Duodecime. — Daß Savart bei dem so ähnlichen Versuche mit dem von zwei Zahnrädern getroffenen Kartenblatt keinen gleichen Erfolg hatte, weiß ich mir nicht anders zu erklären, als daß an seinem Apparate der erforderliche Isochronismus der alternirenden Impulse nicht zu erreichen war; denn dieser wird gestört werden, nicht nur, wenn die Zähne des einen Rades nicht genau den Zahnücken des andern entsprechen, sondern auch wenn das Kartenblatt dem einen Rade weiter ausweicht, als dem andern. Es ist zwar, wie man aus den unter II. beschriebenen Beob-



achtungen sieht, ein vollkommener Isochronismus nicht erforderlich; allein diese zeigen auch, daß je unvollkommener derselbe stattfindet, desto mehr der tiefere Ton, welchen Savart allein hörte, hervortritt.

6) Der Abstand zwischen den Punkten, von welchen die Impulse ausgehen, war bei den vorhergehenden Versuchen  $\frac{1}{2}$  bis reichlich 1 Zoll. Es kann aber derselbe beträchtlich größer gemacht werden, selbst wenn sich das Ohr nicht sehr entfernt von der Scheibe befindet. An der unter 3. genannten Scheibe stellte ich die zu den beiden Löcherreihen gehörenden Röhren, statt wie früher auf einem Radius, vielmehr an zwei diametral gegenüberliegenden Punkten auf, beide, wie immer, von einer Seite her senkrecht gegen die Scheibe gerichtet. Der Abstand der beiden Punkte, von denen die abwechselnden Impulse ausgingen, war jetzt 9 Par. Zoll; dessen ungeachtet war auch hier die Octave sehr deutlich zu hören, nicht nur aus einiger Entfernung, sondern selbst, wenn das Ohr den beiden Röhrenmündungen bis auf kaum 6 Zoll — weniger liefs der Apparat nicht zu — genähert wurde, so daß der Winkel, welchen die abwechselnden Schallstrahlen im Ohre mit einander bildeten, mehr als einen rechten betrug. Nur dürfen in diesem Falle die beiden Abstände des Ohrs von den Röhrenmündungen nicht zu ungleich seyn; denn wenn man dasselbe gerade vor eine der beiden Röhrenmündungen bringt, so vernimmt man die Impulse von dieser so überwiegend stark, daß natürlich der tiefere Ton fast allein gehört werden muß. — Eben so erhielt ich an der unter 4. erwähnten Scheibe die Duodecime, wenn ich die drei Röhren an drei Punkten aufstellte, welche um  $100^\circ$  und  $200^\circ$  von einander entfernt waren.

Es ist durch diese Versuche erwiesen, *daß die zu einem Tone gehörenden Impulse abwechselnd von zwei oder drei (und ohne Frage von mehreren) verschiedenen Punkten ausgehen dürfen, wofern sie nur hinrei-*

*chend isochronisch erfolgen; es dürfen sogar die Richtungen, in welchen die abwechselnden Erschütterungen sich zum Ohre fortpflanzen, einen beträchtlichen Winkel mit einander bilden.* Diefs gilt wenigstens dann, wenn die Impulse selbst immer in gleicher (paralleler) Richtung erfolgen, wie diefs bei den vorhergehenden Versuchen stets der Fall war. Ich zweifle nicht, daß Savart bei einer etwas abgeänderten Wiederholung seiner Versuche, die entgegengesetzte Behauptung zurückgenommen haben würde.

Es bleibt mir noch übrig, einige andere Erscheinungen zu besprechen, auf welche sich Savart zur Begründung jenes von mir bestrittenen Satzes beruft.

Es gehört dahin erstlich die Beobachtung von Cagniard-Latour an dem sogenannten musikalischen Hammer, welchen man in diesen Annalen, Bd. LI S. 561, beschrieben findet. Ein Stück Glasröhre erzeugt einen Ton, indem es abwechselnd gegen zwei metallene Pfeiler schlägt, zwischen denen es sehr rasch oscillirt. Die Höhe dieses Tones entspricht nicht der Gesamtzahl der Schläge, sondern der Hälfte derselben, was Savart dem Umstande zuschreibt, daß die Schläge abwechselnd von zwei verschiedenen Punkten, nämlich von den beiden Pfeilern ausgehen. Allein hier tritt offenbar ein anderes Verhältniß ein; denn da die beiden Pfeiler in entgegengesetzter Richtung von der Glasröhre getroffen werden, so müssen auch die dadurch erregten Impulse von entgegengesetzter Richtung seyn, und verhalten sich also wie positive und negative Schwingung, so daß je zwei solche Schläge erst eine ganze Schwingung ausmachen und eine ganze Welle geben. — Es läßt sich diese Wirkung entgegengesetzter Impulse auch an der Sirene nachweisen. Bläst man nämlich eine Löcherreihe, oder zwei concentrische Reihen von gleicher Löcherzahl gleichzeitig mit zwei Röhren von den beiden entgegengesetzten Seiten her so an, wie bei den unter I. beschriebenen Versu-

chen, so behält man dieselbe Tonhöhe, wie von *einer* Röhre, und es wird die Octave auch dann nicht gehört, wenn die beiden Röhren so gestellt werden, daß die entgegengesetzten Luftstöße genau isochronisch alterniren.

Vermuthlich hat es eine ähnliche Bewandniß mit einem andern, von Savart angestellten Versuche. Dieser fügte nämlich an der bekannten Stabvorrichtung zu der horizontalen Spalte eine zweite verticale hinzu, wodurch die Zahl der Schläge verdoppelt wurde, ohne daß jedoch der Ton auf die Octave stieg. Auch hier haben die beiderlei Stöße nicht gleiche Richtung; denn die Luft strömt durch die horizontale Spalte in senkrechter, durch die verticale in wagerechter Richtung. Man hat also in diesem Falle zwei Systeme von Impulsen, bei denen nicht nur der Ort des Ursprungs, sondern auch die Richtung der Schwingungen verschieden ist, und wenn gleich die letztere nicht, wie beim musikalischen Hammer, entgegengesetzt, sondern nur gegen einander senkrecht sind, so liegt doch wahrscheinlich hierin der Grund, warum sie sich nicht zu dem gemeinsamen Eindrücke *eines* höheren Tones vermischen, sondern wie zwei Unisono-Töne wahrgenommen werden. Man weiß durch eine ausführliche Untersuchung von Savart, daß, wenigstens auf geringe Entfernungen, die Schwingungen des den Schall fortpflanzenden Mittels denen des tönenden Körpers parallel sind; man muß also zwischen der Richtung der Fortpflanzung (des Schallstrahls) und der der Schwingung wohl unterscheiden. Daß die zu einem Tone gehörenden Schallstrahlen abwechselnd in zwei beträchtlich verschiedenen Richtungen zum Ohre gelangen dürfen, ist im Vorhergehenden gezeigt worden; mit der Richtung der Schwingungen scheint es nach dem eben erwähnten Versuche nicht ganz derselbe Fall zu seyn. Ich habe dieß an meiner Sirene nicht genauer prüfen können, doch habe ich die höhere Octave noch deutlich gehört, als ich die beiden Röhren, mit welchen die alternirenden Luftstöße

auf einer Löcherreihe erzeugt wurden, von beiden Seiten her so gegen die Scheibe neigte, daß die Richtungen der beiden Luftströme einen Winkel von  $60^\circ$  mit einander bildeten. — Von einer so regelmäßigen Abwechselung der Impulse nach zwei gegen einander senkrechten Richtungen, wie bei dem letzten Savart'schen Versuche, würde ich vermuthet haben, daß sie beide Töne, die tiefere und die höhere Octave, zugleich geben würde<sup>1)</sup>; da man aber gerade in solchem Falle sehr leicht einen von beiden Tönen überhört, so würde sich darüber am besten entscheiden lassen, wenn man die Einrichtung träfe, den Ton von *einer* Spalte mit dem von zweien unmittelbar abwechseln zu lassen.

Noch weniger kann der von Savart aufgestellte Satz

- 1) Es soll damit nicht gesagt seyn, daß die Richtung der zu einem Tone gehörenden Schwingungen constant seyn müsse, im Gegentheil kann dieselbe sehr bedeutend variiren, ohne daß sie darum aufhören sich zu einem Tone zu vermischen, wie man aus folgendem Versuche sieht. Ich befestigte eine Zunge, welche nach Art der Mundharmonica angeblasen werden konnte, so an einer Drehbank, daß die Zunge und die dazu gehörende Spalte der Axe parallel waren. Wurde dieselbe während der Umdrehung angeblasen, so erschien der Ton bei allen Umdrehungsgeschwindigkeiten unter dem Geräusche der Drehbank noch erkennbar. Nur muß sich die Zunge nahe in der verlängerten Richtung der Umdrehungsaxe befinden; denn wenn sie zu weit seitwärts, ihr parallel steht, so verschwindet der Ton, wenn sie bei größerer Geschwindigkeit durch die Centrifugalkraft zu sehr aus ihrer Lage, besonders gegen die Spalte gedrückt wird. Der Ton der Zunge war das große A, also ungefähr 109 (ganze) Schwingungen in einer Secunde, und der Ton blieb, wenn sie gut centrirt war, noch erkennbar bei der größten, an dem Apparate erreichbaren Geschwindigkeit, welche nicht unter 50 Umdrehungen in der Secunde betragen mochte. Man sieht hieraus, daß von einer Schwingung bis zur nächsten die Richtung dieser Schwingungen sehr bedeutend variiren kann, ohne daß die Bildung des Tones dadurch gestört würde, und daß die Zunge sich in dieser Beziehung anders verhält, als eine Stimmgabel, deren Ton nach einer auffallenden Beobachtung der Hrn. Weber (Wellenlehre, S. 510) nicht gehört wird, sobald dieselbe um ihren Stiel schnell umgedreht wird.

Satz in ein Paar anderen Erscheinungen eine Stütze finden, an welche dieser Physiker am Schlusse seiner Abhandlung erinnert. Was nämlich die Ansicht betrifft, daß die von den entgegengesetzt schwingenden Theilen einer Platte ausgehenden Wellen, sich darum nicht aufheben, weil sie aus verschiedenen Punkten kommen, so ist bereits von dem Herausgeber dieser Annalen, Bd. LI S. 560, daran erinnert worden, daß in diesem Falle die Aufhebung wirklich beobachtet werden kann.

Wenn aber endlich Savart bemerkt, daß zwei im Einklange stehende Töne nie die höhere Octave hervorbringen, da doch bei solchen oft eine Kreuzung der Wellen und eine Verdoppelung der Anzahl der zum Gehörorgan gelangenden Impulse entstehen müsse, so ist dagegen zu erinnern, daß die Möglichkeit dieser Verdoppelung an gewisse Bedingungen der Wellenform geknüpft ist, Bedingungen, welche bei der Sirene, den Zahnrädern und in ähnlichen Fällen sehr vollständig erfüllt sind, aber bei den gewöhnlichen Arten der Tonerzeugung durch elastische Körper, die sich in stehender Schwingung befinden, viel weniger zu erwarten sind.

Es sind hier ein Paar Bemerkungen über den *Einklang* zu machen. Bleiben wir nämlich bei der gewöhnlichen Annahme stehen, daß die Ablenkung eines schwingenden Lufttheilchens von seiner Gleichgewichtslage proportional ist  $\sin \theta$ , wenn  $\theta$  die Zeit bezeichnet von dem Augenblicke an gerechnet, wo dasselbe durch die Mitte seiner Bahn geht, und die Dauer einer Schwingung  $= 2\pi$  gesetzt wird; alsdann überzeugt man sich leicht, daß das aus zwei oder mehreren Wellenzügen resultirende Wellensystem keine andere Länge oder Schwingungsdauer haben kann, als seine Componenten. Denn bezeichnet  $a$  die Amplitude und  $\tau$  die Zeit des Durchgangs eines Lufttheilchens durch die Mitte seiner Bahn für eine Welle, so wie  $a'$  und  $\tau'$  dieselben Größen für eine zweite Welle von derselben Länge, so ist die Schwingungsphase eines

von beiden Wellen gleichzeitig afficirten Lufttheilchens, zunächst für den Fall, daß die beiden Schwingungsrichtungen in *eine* Linie zusammenfallen:

$$a \sin(\theta - \tau) + a' \sin(\theta - \tau'),$$

welcher Werth  $= a'' \sin(\theta - \tau'')$  gesetzt werden kann, wo

$$a'' = \sqrt{a^2 + a'^2 + 2aa' \cos(\tau - \tau')}.$$

und: 
$$\tan \tau'' = \frac{a \sin \tau + a' \sin \tau'}{a \cos \tau + a' \cos \tau'}.$$

Man sieht also, daß in diesem Falle aus den beiden Wellen eine Resultante hervorgeht, welche nicht nur dieselbe Wellenlänge oder Schwingungsdauer, sondern auch dieselbe Wellenform hat, wie die beiden Componenten, nur mit veränderter Amplitude und Anfangszeit der Schwingung, daher dann auch dasselbe von dem Einklange mehrerer Töne gilt. Nimmt man aber an, daß die beiden Schwingungsrichtungen — auf die Fortpflanzungsrichtungen kommt es nicht an — nicht in eine Linie zusammenfallen, so gilt dasselbe von den Projectionen der beiden Bewegungen auf eine beliebige, durch das Lufttheilchen gezogene Linie; es bleibt daher in diesem Falle zwar nicht dieselbe Wellenform, indem die resultirende Bewegung des Lufttheilchens im Allgemeinen krummlinig (elliptisch) wird, allein die Schwingungsdauer, d. h. die Zeit zwischen zwei Momenten gleicher Schwingungsphase (oder die zum einmaligen Durchlaufen jener krummen Bahn verwendete Zeit), bleibt dieselbe, wie bei den Componenten <sup>1)</sup>. Es kann daher eine doppelte oder mehrfache Anzahl von Impulsen auf das Gehörorgan, und die Entstehung der Octave oder irgend eines andern Tones nicht erwartet werden, in allen den Fällen, wo die Wellen der beiden Töne von der bezeichneten Form sind. Zwar muß man annehmen, daß die Wellen auch bei der Tonerregung durch

1) Es verhält sich damit ganz ähnlich, wie mit der Zusammensetzung zweier linear polarisirten Lichtwellen, von welcher der Herausgeber dieser Annalen, Bd. XXIII S. 271, eine vollständigere Erörterung gegeben hat.

stehende Schwingung mehr oder weniger von dieser Form abweichen, weil die Verschiedenheiten des Klanges nicht wohl eine andere Ursache haben können; indess, wenn auch solche Abweichungen zugegeben werden, so ist doch darum noch nicht erwiesen, daß dieselben geeignet sind, die Verdoppelung der Impulse beim Einklange zu begünstigen. Vielmehr werden bei der Art der Tonerzeugung auf den meisten unserer Instrumente die beiden Hälften der Welle (die positiven und negativen Schwingungsphasen) einander mehr oder weniger symmetrisch seyn, und daher, wenn der Gangunterschied zweier im Einklange befindlichen Töne eine ungerade Anzahl von halben Wellenlängen beträgt, statt der von Savart erwarteten Verdoppelung der Zahl der Impulse, wohl nur eine gegenseitige Schwächung dieser Töne bemerkt werden können. Daß aber in der That die letztere auch bei zwei nicht auf *einer* Linie gehenden Wellenzügen eintritt, kann durch die bekannte Erscheinung der Stöße oder Schwebungen als hinreichend erwiesen betrachtet werden.

Anders ist dagegen der Fall bei den Tönen der Sirene, der Zahnräder und dergleichen; denn hier hat man eine Reihe von Impulsen, die eine kürzere oder längere Dauer besitzen, und als positive Schwingung angesehen werden können, getrennt in der Regel durch Perioden der Ruhe, welche die Stelle der übrigen Welle, namentlich der negativen Schwingung, vertreten; hier kann daher zwischen zwei solche Impulse ein gleicher Impuls (oder auch mehrere) eingeschaltet werden, ohne daß derselbe durch eine entgegengesetzte Wellenhälfte aufgehoben würde.

Die sämmtlichen von mir in dieser Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen, mit Ausnahme der Interferenz zweier Unisonotöne, können daher nur für Töne von dieser oder ähnlicher Beschaffenheit ihre Geltung behalten. Sie zeigen, daß auch die Töne dieser Art, wenn

ihrer zwei oder mehrere von gleicher Höhe zusammenklingen, in der Regel den Eindruck des Einklangs bewahren, daß aber dieser häufig von höheren Tönen begleitet ist, und sogar unter Umständen ganz durch solche ersetzt werden kann.

## II. *Ueber die Volta'schen Ketten mit zwei einander berührenden Flüssigkeiten;* *von J. C. Poggendorff.*

(Aus dem Aprilstück der Monatsberichte der Academie.)

Die Veranlassung zu dieser Untersuchung, mit deren Verfolg der Verfasser noch beschäftigt ist, gab zunächst die merkwürdige Anomalie des Eisens, daß es, obwohl positiv gegen Kupfer, dennoch bei Combination mit Zink und verdünnten Säuren im Allgemeinen einen bei weitem stärkeren Strom liefert, als jenes Metall unter gleichen Umständen.

Bereits im vorigen Jahre theilte der Verfasser einige in Betreff dieser sonderbaren Erscheinung gemachte Erfahrungen mit <sup>1)</sup>, und seitdem hat er noch mehrere derselben gesammelt, die, wenn sie auch den Gegenstand noch nicht erledigen, doch neues Licht über denselben verbreiten, und daher einer vorläufigen Anzeige nicht unwerth seyn dürften.

So hat er unter anderem gefunden, daß die Ueberlegenheit des Eisens, als negatives Glied der Kette, über das Kupfer sich auch noch geltend macht, wenn man zwei durch thierische Blase oder ein poröses Thongefäß getrennte Flüssigkeiten, z. B. Salzsäure oder eine Lösung von Zinkvitriol, Eisenvitriol, Kochsalz u. s. w. einerseits, und verdünnte Schwefelsäure andererseits anwendet, und

1) S. Annalen, Bd. I. S. 255.



in erstere das Zink, in letztere das Eisen oder Kupfer taucht. Immer giebt das *Eisen* einen bedeutend stärkeren Strom als das *Kupfer*, obwohl keinen so starken als das *Platin*.

Die Combination *Zink-Eisen* ist nicht die einzige, welche eine solche Anomalie zeigt. Schon in seiner früheren Mittheilung hat der Verfasser ein Paar analoge Fälle angeführt, und ein noch auffallenderer hat sich ihm seitdem in der Combination *Kadmium-Eisen*, verglichen mit der von *Kupfer-Platin*, dargeboten. Verbindet man beide im entgegengesetzten Sinn zu Einem System, und zwar mit verdünnter Schwefelsäure als Flüssigkeit, so hat die letztere das Uebergewicht. Die elektromotorische Kraft von *Kupfer-Platin* ist demnach gröfser als die von *Kadmium-Eisen* <sup>1)</sup>. Mißt man indessen die Stromstärken dieser beiden Combinationen, einzeln genommen, so findet man sie, für dieselbe Säure, beim *Kadmium-Eisen* über 400 Mal so stark als beim *Kupfer-Platin*. Letztere gab nämlich unter den Umständen des Versuchs an der Sinusbussole eine Ablenkung von 6 Minuten, erstere dagegen eine von 45 Grad.

Was die Ursache dieser Anomalie betrifft, so glaubte der Verfasser früher sie alleinig in einer Verschiedenheit des Uebergangswiderstandes suchen zu müssen, und er führte einige rohe galvanische Messungen an, die diese Ansicht zu unterstützen schienen. Er zeigte nämlich, dafs der Strom der Zink-Eisen-Kette durch Einschaltung eines fremden Widerstandes bei weitem mehr geschwächt wird als der der Zink-Kupfer-Kette, und schlofs daraus, dafs der Uebergangswiderstand bei der ersteren Kette kleiner sey als bei letzterer.

1) Diese Combination ist auch in sofern merkwürdig, als sie den einfachsten Fall darbietet, wo das positive Metall weniger angegriffen wird als das negative. Kadmium und Eisen sind beide in verdünnter Schwefelsäure löslich, das Eisen aber ungleich stärker als das Kadmium.

Als eine Folge dieser Ansicht stellte er den Satz auf, daß bei fortgesetzter Vergrößerung jenes eingeschalteten Widerstandes zuletzt ein Punkt eintreten müsse, wo der Strom der Zink-Kupfer-Kette nicht nur eben so stark, sondern sogar stärker seyn werde als der der Zink-Eisen-Kette.

Seitdem hat er Gelegenheit gehabt, die Richtigkeit dieser Voraussage zu bewähren. Er hat sich 5000 Fufs eines Kupferdrahts verschafft, so dünn als er sich noch überspinnen läßt. Derselbe leistet einen gleichen Widerstand wie ein Kupfdraht von der gewöhnlich zu Galvanometern angewandten Dicke von 0,5 Millimeter und etwa 125000 F. Länge. Schon wenn 2000 F. dieses dünnen Drahts (entsprechend 50000 Fufs vom gewöhnlichen Draht) successiv in beide Ketten eingeschaltet werden, hat der Strom vom *Zink-Kupfer* entschieden das Uebergewicht über den vom *Zink-Eisen*. Es betrug nämlich an der Sinusbussole die Ablenkung;

	Bei 50000 Fufs Draht.	Bei 5 Fufs Draht und einem anderen Multiplikator.
Zink-Kupfer	= 6° 45'	15° 18'
Zink-Eisen	= 4 1	68 10

so daß also das Verhältniß der Stromstärken seyn würde:

	Bei 50000 Fufs Draht.	Bei 5 Fufs Draht.
Zink-Kupfer	1678	284
Zink-Eisen	1000	1000.

Wahrscheinlich ist dieß der erste beobachtete Fall einer so entschiedenen Umkehrung des Verhältnisses der Stromstärken zweier Ketten.

Trotz dieser so auffallenden Bestätigung des aus obiger Ansicht gezogenen Schlusses hat der Verfasser dennoch bei weiterer Untersuchung gefunden, daß die Ansicht selbst nur zum Theil begründet ist.

Als er nämlich, so weit es bei den veränderlichen

Strömen von Ketten mit *Einer* Flüssigkeit möglich ist, die elektromotorische Kraft und den Widerstand beider Combinationen nach dem bekannten, von Ohm angegebenen, Verfahren mittelst der Sinusbusssole zu bestimmen suchte, fand er zwar den *Widerstand* in der *Zink-Eisen-Kette* merklich kleiner als in einer ganz gleichen *Zink-Kupfer-Kette*, wie er es vorausgesetzt hatte; allein die *elektromotorische Kraft* ergab sich ihm zu seiner nicht geringen Verwunderung bei ersterer beständig gröfser als bei letzterer. So erhielt er bei einer Messung für:

	Zink-Eisen.	Zink-Kupfer.
die elektromotorische Kraft	21,51	11,86 <sup>1)</sup>
den Widerstand	14,85	26,27.

Die Werthe dieser Gröfsen waren, je nach der Beschaffenheit der Platten und dem Zustande der Ketten, von einer Messung zur anderen nicht unbedeutend verschieden; allein in der Hauptsache behielten sie immer dieselbe Beziehung zu einander, d. h. Widerstand und elektromotorische Kraft zeigten in beiden Ketten stets ein umgekehrtes Verhältnifs. Diese unerwartete Thatsache dürfte wohl nicht anders zu erklären seyn, als durch die Annahme, dafs hier die sogenannte Polarisation eine bedeutende Rolle spiele, dafs sie beim Zink-Kupfer stärker sey als beim Zink-Eisen und demgemäfs die elektromotorische Kraft der ersteren Kette mehr schwäche als die der letzteren.

In dieser Ansicht suchte der Verfasser nun nach Mitteln, sich eine Kenntnifs von der ursprünglichen, ungeschwächten elektromotorischen Kraft beider Ketten zu verschaffen, um darnach die durch die Polarisation bewirkte Schwächung beurtheilen zu können.

Der sicherste Weg dazu schien ihm, und scheint ihm noch jetzt der zu seyn: den Strom einer solchen

1) Diese Zahlen beziehen sich auf eine andere Einheit als die weiterhin folgenden; sie können demnach nicht mit ihnen verglichen werden.

Kette gar nicht zur Wirksamkeit kommen zu lassen, ihn nämlich durch einen magneto-elektrischen Strom genau zu compensiren, und dann die elektromotorische Kraft des letzteren zu messen. Die Ausführung dieser Idee setzt indess voraus, daß man einen magneto-elektrischen Strom von constanter und beliebig abzuändernder Stärke habe, und ein solcher Strom, wie man ihn nur durch einen um seine Axe rotirenden Magnetstab hervorzubringen vermag, stand dem Verfasser nicht zu Gebote.

Er versuchte nun verschiedene andere Mittel, zunächst das in der Idee so hübsche Verfahren, wo man zwei Ketten einmal in gleichem und das andere Mal in entgegengesetztem Sinne mit einander verbindet, die Stromstärken in beiden Fällen mißt, und aus ihrer Summe und Differenz die elektromotorischen Kräfte beider Ketten berechnet. Bei den so wandelbaren Strömen der Ketten mit *Einer* Flüssigkeit hat er indess dieß Verfahren ganz untauglich gefunden; es lieferte ihm (wenigstens wenn diese Ströme nicht durch Einschaltung großer Widerstände sehr geschwächt waren) nicht bloß abweichende, sondern ganz widersprechende Resultate. So erhielt er, wenn  $Z'-Z$ ,  $Z'-E$ ,  $Z'-K$ , respective die elektromotorischen Kräfte von Zink, Eisen, Kupfer in Bezug auf amalgamirtes Zink bezeichnen, für die Verhältnisse dieser Kräfte folgende Werthe:

$$\frac{Z'-Z}{Z'-E} = 0,17; \quad \frac{Z'-Z}{Z'-K} = 0,20; \quad \frac{Z'-K}{Z'-E} = 1,12.$$

Werthe, die offenbar ganz unrichtig sind, da der zweite kleiner als der erste seyn, und bei Division in denselben den dritten liefern müßte, was beides, wie man sieht, nicht der Fall ist.

Hierauf bemühte er sich, die oben angedeutete Compensation auf galvanischem Wege zu Stande zu bringen, so weit es geht, indem er eine gewisse Anzahl einfacher *Zink-Kupfer-Ketten* mit so viel einfachen *Zink-Eisen-Ketten* in entgegengesetzter Richtung verband, das Gleich-

gewicht eintreten mußte. Wenn die elektromotorischen Kräfte zweier Ketten in einem rationalen Verhältniß zu einander stehen, so muß offenbar auf diese Weise ein strenges Gleichgewicht herzustellen seyn, im entgegengesetzten Fall wenigstens ein angenähertes. Der Verfasser fand nun, daß in verdünnter Schwefelsäure

$$9E < 6K \text{ und } 10E > 6K$$

die elektromotorische Kraft vom *Zink-Eisen* also zwischen  $\frac{6}{9}$  und  $\frac{6}{10}$  von der Zink-Kupfer-Kette liege

Auf diese Weise lassen sich für das gesuchte Verhältniß wenigstens Gränzwerte feststellen, die, wenn man recht sorgfältig verfährt, vom Einfluß der Polarisation vielleicht ziemlich frei sind. Allein das Verfahren ist mühsam, da man nur nach mehrmaligem Herumtappen zum Resultat gelangt, und dieses ist schwerlich genau, da es voraussetzt, daß alle dabei angewandten Ketten beider Art in völlig gleichem Zustand befindlich seyen, was doch selten oder nie der Fall seyn dürfte.

Endlich benutzte der Verfasser noch das von Fechner empfohlene Verfahren der Einschaltung eines sehr großen Widerstandes.<sup>1)</sup> Wenn man successiv in zwei verschiedenen Ketten einen sehr großen Widerstand einschaltet, so ist klar, daß alle Unterschiede, die bei ihnen aus einer Verschiedenheit des Uebergangswiderstandes entspringen können, aufgehoben werden müssen, und daß man dann in dem beobachteten Verhältnisse der Stromstärken unmittelbar das Verhältniß der elektromotorischen Kräfte haben wird, sobald keine anderen Ursachen störend einwirken.

Demgemäß schaltete er die 5000 Fufs des dünnen Drahts successiv in die Zink-Eisen- und die Zink-Kupfer-Kette und beobachtete für beide Fälle die Ablenkung der Magnetnadel. Auf diese Weise erhielt er denn auch ein Verhältniß, das sich dem oben angegebenen ziemlich näherte; allein dennoch hatte er Ursache, der

1) Annalen, Bd. XXXV S. 232.

Richtigkeit desselben nicht ganz zu trauen; denn wenn er 1000 des Drahts successiv aus beiden Ketten fortliefs, so erhielt er, trotz des außerordentlichen Widerstandes, der noch darin blieb, ein merklich anderes Verhältniß. — Er will indess nicht bestreiten, daß dies in der Anwendung so bequeme Verfahren, bei noch größerer Länge des Drahts, auch zuverlässigere Resultate geben könne.

Nach allen diesen Erfahrungen wandte sich der Verfasser nun zu den Ketten mit zwei Flüssigkeiten, in der Hoffnung, hier eine befriedigende Lösung des Problems zu finden. Er ist dadurch zu einer sehr ausgedehnten Arbeit über Ketten dieser Art veranlaßt worden, aus welcher er für jetzt nur einige Resultate hervorheben will.

Das Problem, für eine bestimmte Flüssigkeit, die elektromotorischen Kräfte des Eisens und Kupfers in Bezug auf die des Zinks zu finden, schien ihm, müsse gelöst werden können, wenn man successiv das Zink, das Eisen und das Kupfer als positives Glied einer Kette anwende, deren negatives aus Platin bestehe, welches sich, wie in der Grove'schen Säule, in starker Salpetersäure befinde, während die gegebene Flüssigkeit, z. B. verdünnte Schwefelsäure, das positive Metall aufnehme. Auf diese Weise würde man zunächst die elektromotorischen Kräfte von Zink-Platin, Eisen-Platin und Kupfer-Platin erhalten, vermehrt oder vermindert um das, was vielleicht der Contact der zweierlei Säuren hervorbringt. Die zweite und dritte dieser Kräfte, abgezogen von der ersten, gäbe rein die elektromotorischen Kräfte von Zink-Eisen und Zink-Kupfer in verdünnter Schwefelsäure, von denen dann nur die letztere Kraft in die erstere dividirt zu werden brauchte, um das gesuchte Verhältniß zu bekommen.

Dieser Idee gemäß setzte er aus verdünnter Schwefelsäure (1 Th. concentrirter und 12 Th. Wasser) und chemisch reiner Salpetersäure von 1,19 spec. Gewicht, die durch ein poröses Thongefäß geschieden waren, Ket-

ten mit den genannten Metallen zusammen und bestimmte die elektromotorischen Kräfte derselben auf die bekannte Weise mit Hülfe der von ihm verbesserten Sinusbusssole.

Er erwartete die Kraft von *Zink-Platin* größer zu finden, als die vom *Eisen-Platin*, und diese wiederum größer, als die vom *Kupfer-Platin*. Zu seinem nicht geringen Erstaunen fand er aber die Kraft von *Kupfer-Platin* etwas größer, als die vom *Zink-Platin*, und beide sehr bedeutend größer, als die vom *Eisen-Platin*. Er erhielt nämlich für diese Kräfte, denen die Stromstärken beiläufig proportional gingen, folgende Zahlen:

Zink-Platin; Eisen-Platin; Kupfer-Platin.

9,9

1,5

10,3.

Der Verfasser kann nicht läugnen, daß diese Resultate, bei denen er sich keines Beobachtungsfehlers bewußt war, seinen Glauben an die Contacttheorie in den ersten Tagen höchst schwankend machten.

Der Nerv, das Fundament der ganzen Contacttheorie, liegt in der Voraussetzung einer Proportionalität der elektromotorischen Kräfte mit den Spannungs-Unterschieden, wie man sie mittelst des Elektrometers beim bloßen Contact der Metalle beobachtet. Wenn diese Proportionalität nicht besteht oder sich für die Abweichungen von derselben keine genügenden Gründe angeben lassen, dann muß offenbar die Contacttheorie verlassen und für die Ursache der Volta'schen Elektricität eine andere Ursache aufgesucht werden.

Glücklicherweise haben seine fernerer Untersuchungen ihm gelehrt, daß dieß bis jetzt noch nicht nöthig ist, und jene Resultate, durch welche übrigens die chemische Theorie auch nicht im entferntesten unterstützt wird, in einer Erscheinung ihren Grund haben, die eben so unerwartet als merkwürdig ist.

Jene geringen Werthe der elektromotorischen Kräfte vom Zink-Platin und Eisen-Platin ergaben sich, wie er-

wähnt, mit einer Salpetersäure von 1,19 spec. Gewicht, also von mäßiger Stärke, einer Säure, die namentlich frei war von Salzsäure und von Salpetergas. Bei einer Wiederholung des Versuchs mit *Zink-Platin* und derselben Säure wurde ganz das nämliche Resultat erhalten wie zuvor. Die Stromstärke war beträchtlich geringer als die, welche früher unter anscheinend gleichen Umständen beim *Kupfer-Platin* beobachtet wurde. Die Nadel der Sinusbussole wich  $25^{\circ} 20'$  ab, und änderte diesen ihren Stand während fast einer Viertelstunde so wenig, daß der Verf. schon im Begriff war, eine Messung der elektromotorischen Kraft vorzunehmen, als plötzlich, ohne daß irgend etwas an der Kette geändert wurde, die Stromstärke in dem Maasse wuchs, daß der Limbus des Instrumentes bis  $84^{\circ} 37'$  gedreht werden mußte, um die Nadel wieder den Drahtwindungen parallel zu machen. Diese plötzliche Steigerung der Stromstärke war von einer Aenderung in dem chemischen Proceß der Kette begleitet. Bis dahin wurden nämlich an der Platinplatte entweder Wasser oder Wasser und Salpetersäure zugleich zersetzt; denn es entwickelte sich, in solcher Fülle, daß die Flüssigkeit ganz getrübt wurde, ein Gas, das entweder Wasserstoff oder ein Gemenge von diesem und Stickstoffoxydul war. Nach jenem Anwuchs der Stromstärke entwich dagegen höchst wenig Gas, wahrscheinlich weil jetzt bloß Salpetersäure zersetzt wurde, und das abgeschiedene Salpetergas größtentheils in der Säure gelöst blieb. Eine Messung der elektromotorischen Kraft, nach dieser Aenderung unternommen, gab für dieselbe die Zahl = 24,732, einen Werth fast drittehalb Mal so groß als der früher erhaltene.

Diese Erfahrung scheint nun die beobachtete Anomalie zu erklären. Offenbar wird man, bei Anwendung einer Salpetersäure von der angegebenen Beschaffenheit, für die elektromotorische Kraft einer Combination von Platin und einem positiven Metalle, immer *zwei Werthe*



erhalten können, je nachdem die Kette in dem Zustand ist, daß sie entweder Wasser, oder Wasser und Salpetersäure zugleich, oder bloß die letztere zersetzt. Die vorhin gefundenen Werthe für Zink-Platin und Eisen-Platin waren die kleineren, der für Kupfer-Platin dagegen der größere. Letzteres ist keine bloße Vermuthung; denn wirklich hatte der Verf. bei dem Versuch mit Kupfer-Platin, den er nach denen mit jenen beiden Combinationen, und zwar mit der schon zu denselben gebrauchten Salpetersäure anstellte, einen ähnlichen Sprung in der Ablenkung der Nadel von  $0^{\circ} 10'$  auf  $36^{\circ} 17'$  beobachtet; allein noch unbekannt mit der Erscheinung, und da sie in den ersten Secunden des Versuches eintrat, glaubte er sie dem Kupfer zuschreiben und nicht weiter beachten zu dürfen. Erst später, nachdem er die vorhin beschriebene Erfahrung gemacht, erkannte er aus seinem Tagebuche den wahren Zusammenhang der Sache.

Bekanntlich hat schon Fechner bei Ketten mit *Einer* Flüssigkeit, *mehrfache* Werthe der elektromotorischen Kraft einer und derselben Metall-Combination nachgewiesen, doch nur indirect mit Hülfe der Rechnung <sup>1)</sup>. Der eben beschriebene Fall dürfte wohl der erste wirklich beobachtete seyn, und um so mehr Beachtung verdienen, als er zeigt, von welcher Aenderung in dem chemischen Proceß der Sprung von dem einen auf den andern Werth begleitet oder bedingt wird. Es ist wohl schwer zu sagen, ob diese Aenderung Ursache oder Wirkung des Sprunges sey, aber so viel ist einleuchtend, daß die Anhänger der chemischen Theorie aus diesem Vorgange keine Stütze ihrer Ansicht entnehmen können; denn der erwähnte Proceß ist in seinen beiden Stufen kein rein chemischer Proceß, sondern ein von dem elektrischen Strom selbst bewirkter Proceß, bei dem noch dazu, da er am Platin vorgeht, kein Metall

1) S. dessen Maafsbegimmungen über die galvanische Kette (Leipzig 1832), S. 133 und 256.

gelöst wird, Gewiss ist er sehr geeignet, zu zeigen, welche wichtige Rolle das negative Metall der Kette spielt, denn bei jenem Vorgange wird in der Wirkung der verdünnten Schwefelsäure auf das positive Metall (Zink, Eisen, Kupfer, welches letztere nicht einmal unmittelbar von der Schwefelsäure angegriffen wird) nichts geändert.

Von dem Augenblicke an, wo übrigens bei jener mässig-starken Salpetersäure blofs die Säure zersetzt wird, erhält man für die elektromotorischen Kräfte der genannten drei Metall-Combinationen Werthe, die sehr wohl mit der Contacttheorie vereinbar und in ihrem Verhältnisse zu einander fast dieselben sind, wie bei einer Säure von gröfserer Concentration und gröfserem Gehalt an Salpetergas, so dafs zu glauben steht, man komme auf diese Weise der Lösung des aufgestellten Problems ziemlich nahe.

Der Verfasser behält sich vor, die Resultate seiner Messungen nächstens vorzulegen, sobald er seine Arbeit über die Ketten mit zwei Flüssigkeiten, von denen er bereits über funfzig auf ihre elektromotorische Kraft und ihren Widerstand untersucht hat, vollendet haben wird.

### III. *Ueber Isomorphismus analoger Verbindungen ohne Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile; von Hermann Kopp.*

Der Isomorphismus analoger Verbindungen wurde bisher meist als genügender Grund angesehen, auch auf den Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile zu schliessen. In sofern gewöhnlich nur solche Körper, welche in ihrem chemischen Verhalten einander vergleichbar und im Allgemeinen nicht unähnlich sind, Isomorphismus zeigen, schlofs man hiernach und nach dem Vorhergehen-

den aus dem Isomorphismus analoger Verbindungen auf gewisse Aehnlichkeit hinsichtlich des chemischen Verhaltens der entsprechenden Bestandtheile. So sucht die Substitutionstheorie eine Stütze in dem Isomorphismus zu finden. — Es ist aber höchst unsicher, aus dem Isomorphismus von Verbindungen auf den Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile zurückschließen zu wollen, und diese Unsicherheit erstreckt sich auf die Folgerungen, welche man aus einem solchen Schlusse zieht. Im Vorliegenden erlaube ich mir etwas specieller darauf einzugehen, wie keineswegs immer der Isomorphismus analoger Verbindungen den Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile in sich schließt, wie vielmehr ersterer vorhanden seyn kann, ohne daß letzterer stattzuhaben braucht.

Die Bedingung des Isomorphismus (ich nehme diesen Ausdruck hier in der gewöhnlichen, dem Wortsinn nicht ganz entsprechenden, Bedeutung, wonach man darunter nicht nur vollkommen gleiche, sondern auch annähernd gleiche Krystallform versteht) zweier Körper, gleichviel ob Elemente oder Verbindungen, ist gleiches oder annähernd gleiches Atomvolum.

Der Isomorphismus ist nichts Absolutes; man kann geradezu sagen, zwei Körper sind unter einander isomorpher als zwei andere. Der Maassstab der Vollkommenheit des Isomorphismus zweier Körper ist die Annäherung ihrer Atomvolumen an die Gleichheit. Zwei vergleichbare Körper können um so eher isomorph seyn, je kleiner die Verschiedenheit zwischen ihren Atomvolumen ist. Die Verschiedenheit zweier Atomvolumen wird aber nicht geradezu durch die Differenz zwischen ihnen gemessen; zwei analoge Körper, deren Atomvolumen 98 und 100 sind, haben in Hinsicht auf das Atomvolumen geringere Verschiedenheit, als zwei, deren Atomvolumen 8 und 10 sind. Bei gleicher absoluter Differenz der Atomvolumen ist die Verschiedenheit zwischen denselben um

so kleiner, je größer die Atomvolumen überhaupt sind, und als Maass der Grösse zweier Atomvolumen überhaupt dient das arithmetische Mittel zwischen beiden. *Verschiedenheit der Atomvolumen* ( $D$ ) als quantitative Bestimmung nenne ich also die Differenz zweier Atomvolumen, bezogen auf das arithmetische Mittel aus beiden. Wenn das Atomvolumen des einen Körpers  $= V$  ist, das des anderen  $= V_1$ , so ist  $D = \frac{V - V_1}{\frac{1}{2}(V + V_1)}$ . Isomorphismus ist um so eher möglich, je kleiner  $D$ ; bei vollkommen isomorphen Körpern ist  $D = 0$ .

Bei welcher Grösse von  $D$  kann nun Isomorphismus noch statthaben, oder wie klein muß  $D$  seyn, damit Isomorphismus noch möglich sey? Diese Frage ist noch nicht beantwortet, und ihre Beantwortung erscheint schwierig; die Gränze ist wohl bei den verschiedenen Verbindungen eine verschiedene. Aber die Unsicherheit in Betreff dieses Umstandes hat keinen Einfluss auf die Richtigkeit der Behauptung, welche vorhin aufgestellt wurde, und die dem Vorliegenden hauptsächlich zu Grunde liegt: daß das Statthaben von Isomorphismus um so eher möglich <sup>1)</sup> ist, je kleiner  $D$ .

Doch wollen wir den Werth für  $D$  bei einigen Gruppen isomorpher Körper kennen lernen; ich will an einigen Beispielen zeigen, wie groß gewöhnlich die Verschiedenheit der Atomvolumen ungefähr ist, und welche Gränze für  $D$  uns die Erfahrung zu geben scheint, wo noch Isomorphismus statt hat.

Die Zahlen, welche ich hier als die Atomvolumen der

- 1) Bei einer sehr kleinen Verschiedenheit der Atomvolumen ist Isomorphismus möglich, aber er ist dadurch nicht absolut bedingt. Isomorphismus bedingt eine hinlänglich kleine Verschiedenheit der Atomvolumen, aber nicht umgekehrt. Denn die Verschiedenheit der Atomvolumen zwischen Arragonit und Eisenspath ist kleiner als die zwischen Zinkspath und Kalkspath, und doch sind die letzteren beiden Körper isomorph, die ersteren aber nicht.

der Verbindungen und der darin enthaltenen Bestandtheile gebe, sind, wo nichts anderes bemerkt ist, die durch Beobachtungen genügend gerechtfertigten Resultate von Untersuchungen <sup>1)</sup>, welche ich kürzlich abgesondert publicirt habe, und auf welche ich hier verweise.

Bei vollkommen isomorphen Substanzen ist die Verschiedenheit der Atomvolume  $= 0$ . Es scheint dieß bei den isomorphen Verbindungen von Silberoxyd stattzuhaben; auch bei denen von Arsen und Antimon ist  $D$  sehr nahe  $= 0$ . Bei andern Substanzen, deren Isomorphismus nicht so vollkommen ist, ist  $D$  um so größer, je mehr die Winkel- und Axenverhältnisse der beiden Körper unter einander abweichen.

Für Chromoxyd (A. V.  $= 186$ ) und Eisenoxyd (A. V.  $= 184$ ) ist  $D = 0,0108$ .

Für Zinnoxid (A. V.  $= 133$ ) und Titansäure (A. V.  $= 121$ ) ist  $D = 0,095$ .

Für Eisenoxyd (A. V.  $= 184$ ) und Ilmenit (A. V.  $= 197$ ) ist  $D = 0,068$ .

Für Spinell (A. V.  $= 259$  Breithaupt) und Magnetkies (A. V.  $= 278$  Mohs) ist  $D = 0,071$ .

Für Apatit (A. V.  $= 2133$  Mohs) und Grünbleierz (A. V.  $= 2406$  Kersten) ist  $D = 0,120$ .

Für schwefelsaures Kali (A. V.  $= 420$ ) und chromsaures Kali (A. V.  $= 462$ ) ist  $D = 0,095$ .

Für wolframsaures Bleioxyd (A. V.  $= 358$ ) und wolframsaure Kalkerde (A. V.  $= 304$ ) ist  $D = 0,163$ .

Für Kupferglanz (A. V.  $= 166$ ) und Silberkupferglanz (A. V.  $= 203$ ) ist  $D = 0,200$ .

Die größten Werthe von  $D$ , wobei Isomorphismus statthat, finden sich bei folgenden Körpern:

Zinkspath (A. V.  $= 177$ ) ist isomorph mit Kalkspath (A. V.  $= 232$ ). Die Verschiedenheit der Atomvolume ist hier  $D = 0,269$ . (Die Atomvolume, welche

1) *Ueber das specifische Gewicht der chemischen Verbindungen.* Frankfurt 1841.

hier für beide Substanzen angenommen wurden, sind die von mir dafür, Bd. LII S. 266 dieser Annalen berechneten.)

Arragonit (A. V. = 211) ist isomorph mit Withe-rit (A. V. = 294), hierfür ist  $D=0,328$ .

Diese letzten beiden Werthe von  $D$  scheinen mir die Gränzen ungefähr zu geben, wo noch Isomorphismus der Erfahrung nach statthat, und zwar scheint bei dieser Gröfse von  $D$  Isomorphismus nur in sehr wenigen Fällen eintreten zu können.

Oft nun ist die Abweichung der Atomvolume für zwei Körper so groß, daß für sie Isomorphismus schlechterdings nicht anzunehmen ist, und doch sind ihre analogen Verbindungen isomorph. — Wenn man aus dem Isomorphismus von Verbindungen auf den Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile schließt, so geht dieser Schluß auf die Bestandtheile *im isolirten Zustande*. Es ist aber oft der Fall, daß ein Bestandtheil in eine Verbindung mit einem andern Atomvolum eingeht, als ihm im isolirten Zustand angehört. Schon so ergiebt sich die Unsicherheit, aus dem Isomorphismus von Verbindungen auf Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile im isolirten Zustand schließen zu wollen, aber ein solcher Schluß ist selbst dann unsicher, wenn beide entsprechenden Bestandtheile in ihren Verbindungen mit denjenigen Atomvolum enthalten sind, welches sie im isolirten Zustande haben.

In analogen Verbindungen unterscheiden wir den *gemeinsamen* (gleichnamigen) Bestandtheil von den *correspondirenden* (ungleichnamigen) Bestandtheilen. — Da wir nun in zwei analogen Verbindungen dreierlei Bestandtheile haben (einen gemeinsamen und zwei correspondirende), so ergeben sich von vorn herein *drei* Möglichkeiten, wie, ungeachtet der für Isomorphismus zu großen Abweichung der Atomvolume der correspondirenden Bestandtheile im isolirten Zustande, doch die Ab-

weichung der Atomvolumen ihrer analogen Verbindungen für Isomorphismus hinlänglich klein seyn kann.

I. Der gemeinsame Bestandtheil ist in beiden analogen Verbindungen mit demselben Atomvolumen enthalten; aber der eine correspondirende Bestandtheil hat in seiner Verbindung ein anderes Atomvolumen im isolirten Zustand.

II. Jeder der correspondirenden Bestandtheile hat in seiner Verbindung dasselbe Atomvolumen wie im isolirten Zustand; aber der gemeinsame Bestandtheil hat in jeder der beiden analogen Verbindungen ein besonderes Atomvolumen.

III. Der gemeinsame Bestandtheil ist in beiden analogen Verbindungen mit demselben Atomvolumen enthalten, und jeder der beiden correspondirenden Bestandtheile hat in seiner Verbindung dasselbe Atomvolumen wie im isolirten Zustand; aber der gemeinsame Bestandtheil ist in beiden Verbindungen das überwiegende.

Diese Fälle kommen alle drei in der Wirklichkeit vor, so weit wir bis jetzt über die Zusammensetzung der Verbindungen nach Atomvolumen urtheilen können, und ich will noch in einigen Beispielen dieses Vorkommen nachweisen.

I. *Zwei Körper zeigen im isolirten Zustande eine zu große Verschiedenheit der Atomvolumen, als daß Isomorphismus bei ihnen statthaben könnte; sie bilden als correspondirende Bestandtheile analoge isomorphe Verbindungen, in welchen der gemeinsame Bestandtheil mit demselben Atomvolumen enthalten ist; die Verschiedenheit der Atomvolumen wird für diese Verbindungen dadurch hinlänglich klein, daß der eine correspondirende Bestandtheil mit einem geänderten Atomvolumen in seine Verbindung eingeht.*

Silbersalze sind mit Natriumsalzen isomorph. Aber Silber ist gewiß nicht mit Natrium isomorph; das Atom-

volum des Silbers ist  $=130$ , das des Natriums, nach Gay-Lussac und Thénard,  $=299$ ; die Verschiedenheit der Atomvolumen, also  $D=0,79$ , offenbar viel zu groß, als daß an Isomorphismus gedacht werden könnte.

Ich habe in dem oben citirten Schriftchen gezeigt, daß das Silber, wie alle schweren Metalle, in seinen Verbindungen mit demselben Atomvolumen enthalten ist, welches ihm auch im isolirten Zustande angehört, und habe eben da auseinandergesetzt, daß die leichten Metalle in ihren Verbindungen ein anderes Atomvolumen haben, als im isolirten Zustand; das Atomvolumen des Natriums in seinen Salzen bestimmt sich zu 130, so daß dieses Metall darin dasselbe Atomvolumen hat, wie das Silber in den seinigen. Die analogen isomorphen Salze von Silber und Natrium haben also gleiches Atomvolumen, ohne daß man daraus auf die Gleichheit der correspondirenden Metalle im isolirten Zustand schließen dürfte.

II. *Zwei Körper zeigen im isolirten Zustande eine zu große Verschiedenheit der Atomvolumen, als daß Isomorphismus bei ihnen statthaben könnte; sie gehen als correspondirende Bestandtheile analoge isomorphe Verbindungen ein, und zwar jeder mit demselben Atomvolumen wie im isolirten Zustande; die Verschiedenheit der Atomvolumen wird für diese Verbindungen dadurch hinlänglich klein, daß der gemeinsame Bestandtheil in beiden Verbindungen nicht mit demselben Atomvolumen enthalten ist.*

Zinnoxid ist mit Titansäure isomorph. Das Atomvolumen des Zinns ist  $=101$ , das des Titans  $=57$ ;  $D$  ist also für diese Metalle  $=0,557$ , so groß, daß Isomorphismus derselben in keiner Weise angenommen werden kann.

Doch sind die Oxyde isomorph. Der Sauerstoff geht aber in verschiedene Oxyde mit dem Atomvolumen  $O=16$ , in viele mit dem Atomvolumen  $O=32$ ; mit dem ersteren ist er im Zinnoxid, mit dem letzteren in



der Titansäure enthalten. Man hat so die Zusammensetzung dieser Verbindungen:

Zinnoxid.		Titansäure.	
1 A. V. (Sn=101) = 101		1 A. V. (Ti=58) = 57	
2 A. V. (O = 16) = 32		2 A. V. (O = 32) = 64	
1 A. V. SnO <sup>2</sup> = 133		1 A. V. TiO <sup>2</sup> = 121	

und die Verschiedenheit der Atomvolumen für die Oxyde wird so nur  $D=0,095$ , klein genug, daß Isomorphismus möglich ist.

Dieselbe Betrachtung bietet der Isomorphismus zwischen Chromoxyd und Eisenoxyd. Da das Atomvolumen des Chroms = 69, das des Eisens = 44, die Verschiedenheit der Atomvolumen bei beiden Metallen = 0,44 ist, so können die Metalle selbst nicht isomorph seyn. Aber im Chromoxyd ist wieder der Sauerstoff mit dem Atomvolumen O=16, im Eisenoxyd mit dem O=32 enthalten; die Zusammensetzung ist:

Chromoxyd.		Eisenoxyd.	
2 A. V. (Cr=69) = 138		2 A. V. (Fe=44) = 88	
3 A. V. (O = 16) = 48		3 A. V. (O = 32) = 96	
1 A. V. Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup> = 186		1 A. V. Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> = 184	

und die Verschiedenheit der Atomvolumen für die Oxyde wird beinahe verschwindend;  $D$  ist = 0,0108.

Dies ist die zweite Möglichkeit, wie nicht isomorphe correspondirende Bestandtheile doch isomorphe analoge Verbindungen bilden können. Hinsichtlich der Zulässigkeit der verschiedenen Annahmen für das Atomvolumen des Sauerstoffs, so wie hinsichtlich der Bedeutsamkeit, welche eine Verschiedenheit der Zusammensetzung, wie die eben erwähnte, in theoretischer Beziehung hat, verweise ich auf das oben citirte Schriftchen.

III. *Zwei Körper zeigen im isolirten Zustande eine zu große Verschiedenheit der Atomvolumen, als daß*

*Isomorphismus bei ihnen statthaben könnte; sie bilden als correspondirende Bestandtheile analoge isomorphe Verbindungen, und zwar behalten beide darin dasselbe Atomvolum, welches ihnen im isolirten Zustande angehört, und der gemeinsame Bestandtheil ist in beiden Verbindungen mit demselben Atomvolum enthalten; die Verschiedenheit der Atomvolumen wird für diese Verbindungen dadurch hinlänglich klein, dass der gemeinsame Bestandtheil in überwiegender Menge vorherrscht.*

Auf diese Weise scheinen besonders oft isomorphe Verbindungen, welche nicht isomorphe correspondirende Bestandtheile enthalten, zu entstehen.

Ob Titan und Eisen isomorph seyen, steht dahin; das Atomvolum des ersteren ist 57, das des letzteren = 44; die Verschiedenheit der Atomvolumen ist = 0,257, gröfser, als dies gewöhnlich bei isomorphen Körpern der Fall ist. Aber Eisenoxyd und Ilmenit sind sicher isomorph. Aus 1 Atom Titan wird Ilmenit und aus 1 Atom Eisen Eisenoxyd, indem zu 1 Atom jedes Metalls 1 Atom Eisen und 3 Atome Sauerstoff treten, ersteres mit seinem Atomvolum 44, letzterer mit dem Atomvolum O=32. Durch dies Hinzutreten einer beträchtlichen Menge gemeinsamen Bestandtheils mit demselben Atomvolum wird die Verschiedenheit der Atomvolumen der entstehenden Verbindungen sehr klein. Es ist:

Ilmenit.		Eisenoxyd.	
1 A. V. (Ti=57)	= 57	1 A. V. (Fe=44)	= 44
1 A. V. (Fe=44)	= 44	1 A. V. (Fe=44)	= 44
3 A. V. (O=32)	= 96	3 A. V. (O=32)	= 96
1 A. V. (Fe+Ti) O <sup>3</sup>	= 197	1 A. V. Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	= 184

Die Verschiedenheit der Atomvolumen dieser Oxyde beträgt nun nur noch 0,068, sie ist sehr klein, namentlich im Vergleich mit der zwischen Titan und Eisen im isolirten Zustand.

Der Isomorphismus von metallischem Zink (A. V.

=58) mit metallischem Nickel (A. V. =44) ist gleichfalls zu bezweifeln; *D* ist dafür =0,274. Das krystallisirte schwefelsaure Zink ist aber nahe vollkommen isomorph mit dem krystallisirten schwefelsauren Nickel. Zu jedem Metall tritt nämlich  $\text{SO}^4$  mit dem Atomvolum 236 und 7 Atome Wasser mit dem Atomvolum  $\text{H}^2\text{O}$  =84. So wird;

krystall. schwefels. Zink.

krystall. schwefels. Zink.

1 A. V. (Zn= 58) = 58	1 A. V. (Ni= 44) = 44
1 A. V. ( $\text{SO}^4$ =236) =236	1 A. V. ( $\text{SO}^4$ =236) =236
7 A. V. ( $\text{H}^2\text{O}$ =84)=588	7 A. V. ( $\text{H}^2\text{O}$ = 84) =588
1 A. V. ( $\text{ZnSO}^4$ +7 $\text{H}^2\text{O}$ )=882	1 A. V. ( $\text{NiSO}^4$ +7 $\text{H}^2\text{O}$ )=868

und die Verschiedenheit der Atomvolumen dieser Verbindungen wird so durch die große Menge des in beiden enthaltenen gemeinsamen Bestandtheils bis zu 0,016 verringert.

Je größer nun die Atomvolumenverschiedenheit zweier Körper ist, um so mehr gemeinsame Bestandtheile müssen zu jedem derselben treten, damit die so entstehenden analogen Verbindungen dadurch isomorph seyn können. Kadmium (A. V. =81) ist mit einem Metall, wie Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt (A. V. =44) gewiss nicht isomorph, da die Atomvolumenverschiedenheit 0,592 beträgt. Analoge Kadmium- und Kupferverbindungen können indess isomorph seyn, aber nur wenn eine große Menge gemeinsamen Bestandtheils in jeder vorhanden ist. Wenn z. B. zu jedem dieser Metalle das Radical  $\text{SO}_4$ , außerdem schwefelsaures Kali oder Ammoniumoxyd, und noch sechs Atome Wasser treten, so entstehen Verbindungen, in welchen der gemeinsame Bestandtheil so überwiegend vorherrscht, daß die Verschiedenheit der Atomvolumen der correspondirenden Bestandtheile dagegen verschwindet.

Ich habe hier die Bedingungen darzulegen versucht, unter welchen analoge Verbindungen isomorph seyn können, ohne daß daraus Isomorphismus der correspondirenden Bestandtheile im isolirten Zustand folgt. Diese Bedingungen habe ich einzeln und abgesondert durchgegangen; es ist aber auch möglich, daß manchmal zwei derselben zugleich wirksam sind.

Da man bisher auf das Eintreten dieser Bedingungen keine Rücksicht nahm, vielmehr aus dem Isomorphismus analoger Verbindungen mit Sicherheit auf den Isomorphismus der correspondirenden Bestandtheile schließen zu können glaubte, so ist es natürlich, daß Folgerungen hieraus hervorgingen, welche nun als unsicher oder unstatthaft zu berichtigen sind. Ich zähle hierzu die Eintheilung der Elemente in *isomorphe Gruppen*, wie sie darauf hin oft versucht wurde, daß analoge Verbindungen der in Eine Gruppe gehörigen Körper isomorph sind. Man stellte Chlor und Mangan in eine, Kadmium und Kupfer in eine andere Gruppe zusammen, und nannte sie isomorph, wegen des Isomorphismus einiger ihrer analogen Verbindungen. Eine solche Eintheilung ist falsch; weder sind die so in dieselbe Gruppe gestellten Körper alle unter sich isomorph, noch sind es alle ihre analogen Verbindungen. Kupferoxyd (A. V. = 76) kann nicht mit Kadmiumoxyd (A. V. = 113) isomorph seyn, da die Verschiedenheit der Atomvolumen dafür 0,392 beträgt.

Ich mußte auf die Unsicherheit solcher Folgerungen hier um so mehr eingehen, als die Ansichten, welche ihnen zu Grunde liegen, sehr verbreitet zu seyn scheinen. Nennt man allgemein diejenigen Körper isomorph, welche im Stande sind, analoge isomorphe Verbindungen zu bilden, so existiren kaum zwei Körper, deren Isomorphismus sich nicht auf diese Art indirect nachweisen ließe. Wir werden weiter unten sehen zu welchen Resultaten solche Beweise auf Umwegen führen können.

Das Bestreben, bei gleicher Krystallform analoge Zusammensetzung zu finden, hat in der letzten Zeit Veranlassung gegeben, Aenderungen in dem Atomgewicht mehrerer Elemente vorzunehmen, indem man den Isomorphismus als einen überall zuverlässigen Leitfaden ansah. Es ist von Wichtigkeit zu untersuchen, welche Sicherheit eigentlich die Betrachtungen gewähren, auf welchen diese Vorschläge zur Aenderung einiger Atomgewichte beruhen.

Aus verschiedenen bekannten Gründen glaubte man sich veranlaßt, das Atomgewicht des Silbers, wie es Berzelius angenommen hat, zu halbiren. Man dehnte zuletzt diese Aenderung auch auf das Natrium aus, und setzte das Atomgewicht des Natriums zu  $\frac{1}{2}$  Na (unter Na, Ca, K u. s. w. verstehe ich die von Berzelius angenommenen Atomgewichte); theils stützte man sich dabei auf den Isomorphismus der analogen Silber- und Natriumverbindungen, theils darauf, daß Natronsalpeter mit Kalkspath gleiche Krystallform theilt, und daß vollkommen analoge Zusammensetzung für beide Körper nur dadurch möglich ist, wenn man das Atomgewicht des Natriums halbirte, und Natronsalpeter nicht mehr als  $\text{NaN}^2\text{O}^6$  betrachtet, sondern als  $(\frac{1}{2}\text{Na})^2\text{N}^2\text{O}^6$  oder  $(\frac{1}{2}\text{Na})\text{NO}^3$ , analog  $\text{CaCO}^3$ . Aber ganz analoge Betrachtungen führten bekanntlich andere Gelehrte dahin, das Atomgewicht des Natriums zu verdoppeln. Die gleiche Krystallform von schwefelsaurem Natron und übermangansaurem Baryt veranlaßte das schwefelsaure Natron nicht als  $\text{NaSO}^4$ , sondern als  $(2\text{Na})\text{S}^2\text{O}^8$ , analog  $\text{BaMn}^2\text{O}^8$ , zu betrachten.

Eine Betrachtungsweise muß da, wo sie zu sich widersprechenden Resultaten führt, aufhören als Leitfaden zu gelten. Zur Halbierung wie zur Verdopplung des Atomgewichts des Natriums liegen scheinbar Gründe vor. Aenderungen im Atomgewicht der Elemente, welche sich auf derartige Beweise stützen und wie sie jetzt von einigen

ausgeführt werden, sind also sehr gewagt; sie müssen zu einer großen Verwirrung in der Chemie führen, ohne Nutzen zu bringen.

Die gleiche Krystallform des Natronsalpeters mit dem Kalkspath, des Kalisalpeters mit dem Witherit, des schwefelsauren Natrons mit dem übermangansauren Baryt scheint jedoch zu der Annahme zu berechtigen, daß es Fälle giebt, wo zwei Atome eines Körpers mit Einem Atom eines andern in isomorphen Verbindungen zu correspondiren im Stande sind. Diefs zugegeben, werden Verbindungen, welche an und für sich nicht analog zusammengesetzt sind, doch isomorph seyn können, indem zwei Atome der einen Verbindung mit Einem Atom der andern analoge Zusammensetzung haben.

Die erstere Annahme erscheint begründet. Der Isomorphismus der analogen Kalium- und Ammonium-Verbindungen zeigt, daß die sich correspondirenden Bestandtheile nicht immer absolut gleiche Anzahl der Atome in sich zu schließsen brauchen.

Es wäre also nicht allgemein Natronsalpeter mit Kalkspath, Kalisalpeter mit Witherit u. s. f. isomorph, sondern 1 Atom Natronsalpeter mit 2 Atomen Kalkspath; 1 Atom Kalisalpeter mit 2 Atomen Witherit; 2 Atome schwefelsaures Natron mit 1 Atom übermangansaurem Baryt. Der Isomorphismus dieser Verbindungen in dieser Art wird auch vollkommen dadurch bestätigt, daß ihre Atomvolumen sehr genähert gleich sind. Diejenigen dieser Verbindungen, deren Atomvolumen bekannt ist, geben folgende Zusammenstellung:

		Atomvolum.
salpeters. Natron	$\text{NaN}^2\text{O}^6$	488
kohlens. Baryt $2(\text{CaCO}^3)$	$=\text{Ca}^2\text{C}^2\text{O}^6$	464
salpeters. Kali	$\text{KN}^2\text{O}^6$	592
kohlens. Baryt $2(\text{BaCO}^3)$	$=\text{Ba}^2\text{C}^2\text{O}^6$	588

Die eben besprochenen Körper geben übrigens eins der deutlichsten Beispiele von der Unsicherheit der Voraussetzung, daß Isomorphismus von Verbindungen nothwendig den Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile bedingt. Wäre dem also, so folgte aus dem Isomorphismus des salpetersauren Natrons mit dem Kalkspath der Isomorphismus von  $\frac{1}{2}\text{Na}$  mit  $\text{Ca}$ ; aus dem Isomorphismus mehrerer analoger Kalk- und Barytverbindungen der Isomorphismus von  $\text{Ca}$  mit  $\text{Ba}$ ; aus dem Isomorphismus des übermangansauren Baryts mit schwefelsaurem Natron endlich der Isomorphismus von  $\text{Ba}$  mit  $2\text{Na}$ , und es wäre so der Isomorphismus von  $\frac{1}{2}\text{Na}$  mit  $2\text{Na}$  bewiesen, eine Absurdität, welche ihren Grund in der erwähnten Voraussetzung hat, und die Unsicherheit derselben auf's Klarste darthut.

---

IV. *Ueber die theoretische Erklärung einer scheinbar neuen Polarität des Lichts;*  
*von G. B. Airy.*

(*Philosoph. Transact. f. 1840, pt. II p. I.*)

In den Berichten von der siebenten und achten Versammlung britischer Naturforscher hat Sir David Brewster einen kurzen Abriss von Versuchen gegeben, die ihn veranlaßten eine, nur in der Folge der Farben sich äussernde Polarität der homogenen Lichtstrahlen anzunehmen <sup>1)</sup>. Ich weiß, daß Sir David die Absicht ausgespro-

- 1) Da diese Beobachtungen Brewster's bisher noch nicht in den Annalen mitgetheilt wurden, so mögen sie hier eine Stelle finden. P.

Ueber eine neue Eigenschaft des Lichts.

(*Report of the seventh Meeting of the British Association etc.*  
 (1837) *Notices etc. p. 12.*)

Dr. Brewster bemerkte, daß seine Aufmerksamkeit kürzlich auf eine sehr sonderbare und neue Eigenschaft des Lichts hingelenkt wor-

chen hat, einen ausführlicheren Aufsatz über diese Versuche zu veröffentlichen; allein, da die Hauptthatsachen nun schon seit beinahe zwei Jahren dem Publicum be-

den sey. Bei Untersuchung des nach Fraunhofer's Art im Brennpunkt eines achromatischen Fernrohrs gebildeten Sonnenspectrums stellte er eine dünne Glasplatte solchergestalt vor sein Auge, daß die Hälfte der Pupille bedeckt wurde, und demgemäß die Hälfte des in das Auge dringenden Lichtbündels aufgefangen und verzögert werden mußte. Zu seinem Erstaunen fand er, daß wenn der Rand der verzögernden Glasplatte dem *rothen* Ende des Spectrums zugekehrt war, intensive schwarze Linien erschienen, in so regelmäßigen Zwischenräumen, daß sie die genaueste mikrometrische Anordnung von Drähten vorstellten. Als er der Platte eine halbe Umdrehung gab (doch immer in senkrechter Ebene gegen die Augenaxe), so daß der Rand, neben welchem die Strahlen in das Auge traten, dem *violetten* Ende zugekehrt war, verschwanden diese dunklen Linien gänzlich. In den intermediären Lagen jenes Randes erschienen sie mehr oder weniger deutlich, je nachdem der Rand mehr dem rothen oder dem violetten Ende des Spectrums zugewandt war. Diese Linien wurden mit einer Glasplatte von  $\frac{1}{36}$  Zoll Dicke erhalten; je dünner indess die Platte war, desto schwärzer und deutlicher waren die Linien. Sie bildeten sich in jedem Theil des Spectrums, waren aber am besten zu sehen, wenn Strahlen aufgefangen wurden, die zwischen den Fraunhofer'schen Linien *A* und *D* lagen. Eine Untersuchung dieser Linien liefert das beste Mittel zur Bestimmung des Dispersionsvermögens einer Substanz; denn ihr gegenseitiger Abstand nimmt zu oder ab, genau wie die gesammte Länge des Spectrums vergrößert oder verringert wird; und die Anzahl von ihnen in demselben Theile zweier Spectra von verschiedener Länge ist immer die nämliche.

Ueber eine neue Art von Polarität des homogenen Lichts.  
(*Report of the eighth Meeting of the British Association etc.*  
(1838) *Notices* p. 13.)

Auf der letzten Versammlung gab Sir D. Brewster Nachricht von einer *neuen Eigenschaft des Lichts*, welche sich durchaus nicht erklären liefs. Seit der Zeit hat er Gelegenheit gehabt, die Versuche zu wiederholen und vermannigfaltigen, und da er dabei die nämliche Eigenschaft in einer Reihe analoger, obwohl anderer Erscheinungen, ebenfalls gefunden, so nimmt er keinen Anstand, diese Eigenschaft des Lichts als Anzeige einer neuen Art von Polarität in den einfachen, gleichviel ob *polarisirten* oder *unpolarisirten* Elementen



kannt sind, die Beschreibung derselben Jeden hinreichend in den Stand setzt, die Versuche zu wiederholen, mehre Personen sie auch bereits wiederholt haben, so

des Lichts zu betrachten. Bei dem ursprünglichen Versuche interferirten von demselben Theil eines wohl gebildeten Spectrums ausgehende Bündel eines vollkommen homogenen Lichts, nachdem das eine durch eine dünne Glasplatte verzögert worden war. Die Franen waren außerordentlich schwarz, zeigten aber keine Farbenerscheinungen. Er war nun begierig zu sehen, was sich ereignen würde, wenn er das verzögerte Lichtbündel durch die Ränder mehrer, in Dicke sehr wenig verschiedener Platten gehen liefs, so dafs verschiedene Theile desselben eine Verzögerung in verschiedenem Grade erleiden mußten, denn der frühere Versuch berechtigte ihn, eine Reihe übergreifender Streifen und Linien von verschiedener Gröfse zu erwarten.

Bei Anstellung eines solchen Versuchs stiefs er aber auf große Schwierigkeiten, und jeder Versuch, eine derartige Reihe dünner Ränder zu combiniren, schlug fehl. Er nahm daher seine Zuflucht zu blättrigen Krystallen, und in einer zufälligen Spaltung von *Gyps* erhielt er die gewünschte Combination von Rändern. Als er durch diese Platte ein vollkommenes Spectrum auf die in der früheren Mittheilung beschriebene Weise betrachtete, sah er zu seinem Erstaunen eine glänzende Reihe von *Streifen* und *Linien* das ganze Spectrum durchkreuzen, welche, bei der leisesten Neigung der Platte, ihren Ort verrückten und ihren Charakter veränderten. Am meisten überraschte ihn aber die Wahrnehmung, dafs das Spectrum dieselben Erscheinungen zeigte, wie wenn absorbirende Mittel darauf eingewirkt hätten; wir haben hier also *dunkle Linien* und die Effecte localer Absorptionen, die durch Interferenz eines unverzögerten Bündels mit andern, denselben Weg gehenden und in verschiedenem Grade verzögerten Bündeln hervorgebracht werden. Den Zusammenhang dieses unerwarteten Resultats mit einigen der dunkelsten Fragen in der physischen Optik, wird Dr. B. bei einer andern Gelegenheit erklären. Für jetzt will er die Aufmerksamkeit der Versammlung nur auf einen andern Theil des Versuchs hinlenken.

Wir haben gesehen, dafs die Interferenzeffecte sich bei einer gewissen Lage der verzögernden Platten deutlich entfalten. Die Lage, bei welcher die Effecte am deutlichsten sind, ist die, bei welcher die Ränder der Platten dem *rothen* Ende des Spectrums zugewandt und dessen festen Linien parallel sind. Drehen wir die Platte in ihrer eigenen Ebene, so werden die Streifen, Linien und Absorptionerscheinungen in dem Maafse undeutlicher, als der Winkel zwischen den Rändern der Platten und den Linien des Spectrums zunimmt.

wird eine experimentelle und theoretische Auseinandersetzung des Gegenstandes nicht unpassend erscheinen.

Da die von mir beobachteten Thatsachen von denen Sir David Brewster's abweichen, in einem Grade, welcher, in Bezug auf das Experiment, zwar unbedeutend ist und leicht übersehen werden kann, in Bezug auf die Theorie aber wichtig ist, so halte ich für nöthig, die folgende geschichtliche Notiz voranzuschicken. Die erste Wiederholung des Versuchs durch mich geschah im October 1839, als einer meiner Freunde mich um meine Meinung über die theoretische Erklärung derselben befragt hatte. Unmittelbar darauf theilte ich diesem Freunde die Resultate meiner Versuche mit, und forderte ihn auf sich selbst von denselben zu überzeugen; das that er denn auch, so weit der ihm zu Gebote stehende Appa-

Wenn dieser Winkel  $90^\circ$  ist, verschwinden die Streifen gänzlich, und während der nächsten 90 Grade der Drehung bleiben sie unsichtbar. Bei dem Azimuth  $270^\circ$  fangen sie aber an wieder zu erscheinen, und bei  $360^\circ$ , wenn die Ränder zu ihrer ursprünglichen Lage zurückgekehrt sind, erreichen sie das Maximum der Deutlichkeit. Hier haben wir also gewisse Phänomene der Interferenz und auch der Absorption am deutlichsten entfaltet, wenn die wenigst brechbare Seite des verzögerten Strahls dem *brechbarsten* Ende des Spectrums oder der brechbarsten Seite des unverzögerten Strahls zugewandt ist, dagegen verschwinden sie gänzlich, wenn die *brechbarste* Seite des verzögerten Strahls gegen die *wenigst* brechbare Seite des unverzögerten Strahls gekehrt ist; und zwischen diesen zwei entgegengesetzten Lagen haben wir Erscheinungen von einem intermediären Charakter.

Hieraus schließt Dr. B., daß die homogenen Lichtstrahlen, wenn sie durch prismatische Refraction oder durch Diffraction mittelst gefurchter Flächen oder Gitter getrennt sind, an ihren verschiedenen Seiten verschiedene Eigenschaften, d. h. *Polarität*, besitzen. Wenn Licht durch Absorption möglichst homogen gemacht, oder, wenn es von gewissen farbigen Flammen im homogensten Zustand ausgesandt worden ist, zeigt es keine Spur von der erwähnten Polarität. Der Grund hiervon ist, daß dann die mehr oder weniger brechbaren Seiten der Strahlen in jeglicher Richtung liegen; sobald aber diese Seiten durch Refraction oder Diffraction in eine und dieselbe Neigung gebracht werden, entfaltet das Licht dieselben Eigenschaften, wie wenn es einen Theil von einem Spectrum ausgemacht hätte.

rat es erlaubte. Diese Resultate ließen mich den allgemeinen Gang der theoretischen Erklärung erkennen, und ich übergab daher die zu ihrer detaillirten Verfolgung nöthigen numerischen Rechnungen sogleich einem Calculator. Unaufhörliche Amtsgeschäfte hinderten mich indeß die berechneten Zahlen eher als im Mai 1840 anzusehen, als ein anderer Freund meine Aufmerksamkeit auf den Gegenstand zurückrief. Ich erwähne dieser Umstände bloß, um deutlich zu zeigen, daß meine Beobachtungen lange vor der Erklärung angestellt wurden, und daß daher, bei der Wahrnehmung von Thatsachen, die nicht ganz mit den Angaben Sir David Brewster's übereinstimmen, mein Urtheil nicht von der Theorie be-  
 stoehen seyn konnte. In der That würde ich niemals unternommen haben, in einem Gegenstande der Beobachtung dem Vater der neueren experimentellen Optik zu widersprechen, wenn nicht die Gründe dazu, meines Erachtens, nicht bloß wohl begründet, sondern auch unvermischt und unabhängig wären.

Die Thatsachen nun, welche ich beobachtet habe, sind folgende:

1) Wenn ein prismatisches Spectrum, *aufserhalb des Focus (der Weite des deutlichen Sehens)*, betrachtet wird, so bilden sich Streifen, wenn man mit einem Glimmerblatt von der geeigneten (innerhalb weiter Gränzen, unbestimmten) Dicke, diejenige Hälfte der Pupille des Auges bedeckt, welche mit dem violetten Ende des Spectrums auf derselben Seite liegt.

2) Dagegen bilden sich keine Streifen, bei jeglicher Dicke des Glimmers, wenn dieser auf Seite des rothen Endes des Spectrums angebracht ist.

3) Ist das Auge zu fern, um das Spectrum deutlich zu sehen, und man schiebt dann von dem violetten Ende des Spectrums her das Glimmerblatt vor das Auge, so erblickt man Streifen, die in derselben Richtung über das Spectrum fortrücken.

4) Ist das Auge zu nahe, um das Spectrum deutlich zu sehen, und man schiebt nun ein Glimmerblatt vom violetten Ende des Spectrums vor das Auge, so erblickt man Streifen, die in entgegengesetzter Richtung über das Spectrum fortrücken.

5) Ist das Auge zu entfernt, und wird demgemäß das Spectrum so undeutlich gesehen, daß die rothen Theile sich fast mit den blauen vermischen, und man bedeckt nun mit dem Glimmer diejenige Pupillenhälfte, welche dem violetten Ende des Spectrums entspricht, so erblickt man wohl begrenzte, aber schmale Streifen.

6) Wenn Auge und Glimmer sich der Lage des deutlichen Sehens des Spectrums nähern, so werden die Streifen etwas breiter, und nahe bei der Lage des deutlichen Sehens verschwinden sie zuweilen. Bei fernerer Annäherung zum Spectrum erscheinen die Streifen wieder und werden schmaler, doch sind sie, scheint mir, nicht so deutlich, wie wenn das Auge zu entfernt für das deutliche Sehen ist. Ich weiß jedoch nicht, ob dies von der practischen Schwierigkeit dieses Theils des Versuchs abhängt.

7) Daß man Streifen sieht, wenn der Glimmer am violetten Ende ist, und nicht sieht, wenn er sich am rothen Ende befindet, geschieht nie, wenn das Spectrum rein ist.

8) Häufig werden Streifen gesehen, wenn das Spectrum rein ist; allein dann sind sie gleich gut zu sehen, der Glimmer mag von dem violetten oder von dem rothen Ende her vorgeschoben werden.

Die in No. 8 erwähnten Streifen sind längst von Hrn. Talbot beobachtet und erklärt <sup>1)</sup>, von diesen werde ich also nicht weiter reden.

Die Umrisse der Erklärung dieser Streifen, wenn das Spectrum außerhalb der Weite des deutlichen Sehens liegt, ist folgende:

1) Durch Verzögerung des Lichts, welches auf ein Stück der Pupille fällt, entstehen Streifen in dem undeut-

1) S. Annalen, Bd. XXXXII S. 234.

lichen Bilde, welches von irgend einer Art homogenen Lichtes erzeugt wird.

2) Diese Streifen liegen nicht symmetrisch in Bezug auf den Mittelpunkt des undeutlichen Bildes; und die Ausdehnung der Asymmetrie hängt von der Verzögerung ab.

3) Wenn also Licht von mehreren leuchtenden Punkten von solchem Charakter ausgeht, daß der Werth der Verzögerung sich von einem zum andern allmählig ändert, so werden die Streifen, gemessen vom Mittelpunkt des undeutlichen Bildes eines jeden Lichtpunkts, sich allmählig ändern von dem einen zum andern.

4) Wenn diese Lichtpunkte spectrisch getrennt sind in Einer Richtung, so werden die Mittelpunkte der undeutlichen Bilder in einer entsprechenden Weise getrennt seyn, und die von allen diesen Lichtpunkten erzeugten Streifen können in dem verworrenen Spectrum, das aus dem Aggregat sämmtlicher undeutlicher Bilder entsteht, zur Coincidenz, und folglich zur Erzeugung starker Streifen gebracht werden.

5) Wenn aber die Lichtpunkte in entgegengesetzter Richtung spectrisch getrennt sind, werden die Streifen noch weiter als zuvor aus der Coincidenz gerückt, und in dem aus dem Aggregat gebildeten verworrenen Spectrum wird alle Spur von ihnen verloren gehen.

6) Mag nun die Netzhaut, für das deutliche Sehen der Lichtpunkte, der Pupille zu nahe oder zu fern liegen, so muß doch die spectrische Trennung eine solche seyn, daß die Punkte, von denen das verzögerbarste Licht ausgeht, auf der Seite liegen, auf welcher sich die verzögernde Platte befindet.

Der übrige Theil dieses Aufsatzes enthält die mathematische Entwicklung dieser Erklärung.

---

Die von einem leuchtenden Punkt ausgehende Lichtwelle habe, nach dem Durchgang durch die Linse des

Auges, die Form einer Kugelfläche, die zum Centro der Kugel convergire (*converging to the centre of the sphere*). Es sey der Radius der Kugelfläche  $=c$  und der Abstand der Netzhaut von der Linse  $=c+a$  (was der Voraussetzung entspricht, daß der Lichtpunkt zu entfernt für das deutliche Sehen ist); nun soll untersucht werden: die Licht-Intensität eines Punktes der Netzhaut, dessen Abstand von dem Punkt, der durch eine Linie, gezogen von der Lichtquelle durch den Mittelpunkt der Kugel, bestimmt wird, gleich  $b$  ist. Sey  $x$  gemessen von dem Mittelpunkt der Kugelfläche längs dieser Linie, und  $y$  gemessen parallel mit  $b$ , so daß also  $x$  und  $y$  dazu dienen, einen Punkt auf der Wellenfläche zu bestimmen. Dann ist  $x^2 + y^2 = c^2$ . Es ist nicht nöthig eine andere Coordinate der Wellenfläche einzuführen, da dieß nur die Folge haben würde, einen constanten Factor in das Resultat zu bringen.

Der Abstand des Punktes  $x, y$  von dem Punkte auf der Netzhaut ist:

$$\sqrt{(x+a)^2 + (y-b)^2} = \sqrt{c^2 + 2ax - 2by + a^2 + b^2}$$

Setzt man für  $x$  seinen Werth  $c - \frac{y^2}{2c}$  (bis zur zweiten Potenz von  $y$  gehend), so wird dieser Ausdruck:

$$\sqrt{\left\{ (c+a)^2 + b^2 - by - \frac{a}{c}y^2 \right\}},$$

und entwickelt man ihn bis zur zweiten Potenz von  $y$ , dabei  $e^2$  für  $(c+a)^2 + b^2$  setzend, so wird er:

$$e - \frac{b}{e}y - \left( \frac{b^2}{2e^3} + \frac{a}{2ce} \right) y^2.$$

Bei kleinen Werthen von  $b$ , mit welchen wir es zu thun haben werden, wird  $b^2$  viel geringer seyn als  $\frac{ae^2}{c}$ . Vernachlässigen wir daher den ersten Coëfficienten von  $y^2$ , und setzen  $\varrho$  für den Abstand des Punktes  $x, y$  von dem Punkt der Netzhaut, so ist:

$$\begin{aligned}
 \varrho &= e - \frac{b}{e}y - \frac{a}{2ce}y^2 \\
 &= e + \frac{cb^2}{2ea} - \frac{a}{2ce}\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2 \\
 &= f - \frac{a}{2ce}\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2,
 \end{aligned}$$

worin:

$$f = e + \frac{cb^2}{2ea}.$$

Nehmen wir nun an (wie bei Diffractionen überhaupt), daß jeder Theil der großen Welle, nachdem sie die Linse verlassen, gleichzeitig der Ursprung einer kleinen Welle werde, die, wenigstens innerhalb einer großen Winkelweite, in allen Richtungen divergire, so kann man die Verschiebung des Aethers, die an dem Punkt der Netzhaut durch das kleine Stück  $\delta y$  der großen Welle erzeugt wird, ausdrücken durch:

$$\delta y \times \sin \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - \varrho)$$

$$\text{oder: } \delta y \times \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left\{ \nu t - f + \frac{a}{2ce} \left( y + \frac{cb}{a} \right)^2 \right\}$$

oder:

$$\begin{aligned}
 \sin \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - f) \cdot \delta y \cos \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{a}{2ce} \cdot \left( y + \frac{cb}{a} \right)^2 \\
 + \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - f) \cdot \delta y \sin \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{a}{2ce} \cdot \left( y + \frac{cb}{a} \right)^2,
 \end{aligned}$$

und folglich wird an dem Punkte der Netzhaut die von der ganzen Welle bewirkte Verschiebung des Aethers seyn:

$$\begin{aligned}
 \sin \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - f) \int_y \cos \frac{\pi a}{\lambda ce} \left( y + \frac{cb}{a} \right)^2 \\
 + \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - f) \int_y \sin \frac{\pi a}{\lambda ce} \left( y + \frac{cb}{a} \right)^2.
 \end{aligned}$$

Die Gränzen von  $y$  in dem Integral müssen die Gränzwerte seyn, welche die Ausdehnung der großen Welle, wo sie unter den angenommenen Umständen

die Linse verläßt, bedingen, d. h. in so weit daselbst keine neue Ursache zur Verzögerung der Welle da ist.

Wenn aber durch Dazwischensetzung einer brechenden Substanz mit parallelen Gränzflächen ein Stück der Welle um die Phase  $R$  (ausgedrückt als Winkel) verzögert wird, so wird der zu integrierende Ausdruck:

$$\int_y \sin \left( \frac{2\pi}{\lambda} \left\{ \nu t - f + \frac{a}{2ce} \left( y + \frac{cb}{a} \right)^2 \right\} - R \right)$$

oder:

$$\sin \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - f) \int_y \cos \left\{ \frac{\pi a}{\lambda ce} \left( y + \frac{cb}{a} \right)^2 - R \right\} \\ + \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - f) \int_y \sin \left\{ \frac{\pi a}{\lambda ce} \left( y + \frac{cb}{a} \right)^2 - R \right\}$$

oder:

$$\sin \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - f) \left\{ \cos R \cdot \int_y \cos \frac{\pi a}{\lambda ce} \left( y + \frac{cb}{a} \right)^2 \right. \\ \left. + \sin R \cdot \int_y \sin \frac{\pi a}{\lambda ce} \left( y + \frac{cb}{a} \right)^2 \right\} \\ + \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - f) \left\{ \cos R \cdot \int_y \sin \frac{\pi a}{\lambda ce} \left( y + \frac{cb}{a} \right)^2 \right. \\ \left. - \sin R \cdot \int_y \cos \frac{\pi a}{\lambda ce} \left( y + \frac{cb}{a} \right)^2 \right\}$$

wo die Gränzen von  $y$  in dem Integrale die Werthe seyn müssen, welche die Ausdehnung des von der Einschaltung der brechenden Substanz afficirten Theils der großen Welle bedingen.

Gesetzt nun, man bedecke mit einem Blatt von Glimmer oder einer andern brechenden Substanz einen Theil der Pupille an derjenigen Seite, an welcher  $y$  als positiv betrachtet wird. Gesetzt ferner, es gehen dessen Gränzen, gemessen in derselben Weise, von  $y = +g$  bis  $y = \infty$ , und die Gränzen der Pupille seyen  $y = -h$  und  $y = +h$ , dann muß das Integral, welches unabhängig ist von  $R$ , genommen werden von  $y = -h$  bis  $y = +g$ , und dasjenige, welches von  $R$  abhängt, muß von  $y = +g$  bis  $y = +h$  genommen werden, und die Integrale müs-



sen addirt werden, um die ganze Verschiebung des Aethers an dem Punkt der Netzhaut zu erhalten.

Unsere Ausdrücke hängen also gänzlich ab von den beiden Integralen:

$$\int_y \cos \frac{\pi a}{\lambda c e} \left( y + \frac{cb}{a} \right)^2 \quad \text{und} \quad \int_y \sin \frac{\pi a}{\lambda c e} \left( y + \frac{cb}{a} \right)^2.$$

Zur Berechnung dieser verweisen wir auf Fresnel's unschätzbare Tafel von  $\int_s \cos \frac{1}{2} \pi s^2$  und  $\int_s \sin \frac{1}{2} \pi s^2$  <sup>1)</sup>. Wenn:

$$s = \sqrt{\frac{2a}{\lambda c e}} \left( y + \frac{cb}{a} \right),$$

so ist, wie leicht zu ersehen:

$$\int_y \cos \frac{\pi a}{\lambda c e} \left( y + \frac{cb}{a} \right)^2 = \sqrt{\frac{\lambda c e}{2a}} \int_s \cos \frac{\pi}{2} s^2$$

und die Gränzwerthe von  $s$  werden gefunden aus denen von  $y$  durch die Gleichung:

$$s = \sqrt{\frac{2a}{\lambda c e}} \left( y + \frac{cb}{a} \right).$$

Läfst man den constanten Factor  $\sqrt{\frac{\lambda c e}{2a}}$  fort (wo- bei nur zu bemerken, daß, da er unendlich wird, wenn  $a=0$ , und unmöglich, wenn  $a$  negativ ist, alsdann andere Untersuchungen gemacht werden müssen) und setzt  $C(s)$  für  $\int_s \cos \frac{1}{2} \pi s^2$  und  $S(s)$  für  $\int_s \sin \frac{1}{2} \pi s^2$ , bemerkt ferner, daß, da Fresnel's Integrale verschwinden, wenn  $s=0$ , und da, für negative und positive Werthe von  $s$ , die Differential-Coëfficienten dieselben Werthe mit demselben Zeichen haben, die Integrale gleiche Werthe, aber entgegengesetzte Zeichen für negative und positive Werthe von  $s$  haben müssen; oder  $C(-s) = -C(s)$  und  $S(-s) = -S(s)$  seyn muß; so finden wir, daß das Integral in dem vorliegenden Fall folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

1) *Mémoire sur la Diffraction.* (S. Ann. Bd. XXX S. 176.)

$$\begin{aligned}
& \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \{ C(J') + C(G) \} \\
& + \cos \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \{ S(J') + S(G) \} \\
& + \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \cos R \{ C(H) - C(G) \} \\
& + \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \sin R \{ S(H) - S(G) \} \\
& + \cos \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \cos R \{ S(H) - S(G) \} \\
& - \cos \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \sin R \{ C(H) - C(G) \}
\end{aligned}$$

worin Kürze halber:

$$\begin{aligned}
J' &= \sqrt{\frac{2a}{\lambda c e} h - \frac{cb}{a}}; \quad H = \sqrt{\frac{2a}{\lambda c e} h + \frac{cb}{a}} \\
G &= \sqrt{\frac{2a}{\lambda c e} g + \frac{cb}{a}}
\end{aligned}$$

In dieser allgemeinen Gestalt ist der Ausdruck etwas weitschichtig. Nimmt man aber an,  $a$  sey nicht außerordentlich klein, so dafs  $\sqrt{\frac{2a}{\lambda c e} h}$  gleich mehreren Einheiten ist; und bemerkt man, dafs die Werthe von  $C(s)$  und  $S(s)$  sich rasch der Gränze  $\frac{1}{2}$  nähern, so sieht man, dafs (für alle Werthe von  $g$ , die nicht sehr nahe gleich  $h$  sind) kein merklicher Fehler begangen wird, wenn man setzt  $\frac{1}{2}$  für:

$$C(H), S(J'), C(H), C(J').$$

Macht man diese Substitution, so kann unser Integral unter die Form gebracht werden:

$$\begin{aligned}
& \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \left[ \frac{1}{2} + C(G) + \cos R \left\{ \frac{1}{2} - C(G) \right\} \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. + \sin R \left\{ \frac{1}{2} - S(G) \right\} \right] \\
& + \cos \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \left[ \frac{1}{2} + S(G) + \cos R \left\{ \frac{1}{2} - S(G) \right\} \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. - \sin R \left\{ \frac{1}{2} - C(G) \right\} \right]
\end{aligned}$$

Da die Intensität des Lichts, wie gewöhnlich in der Undulationstheorie, durch die Summe der Quadrate der Coëfficienten von  $\sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f)$  und  $\cos \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f)$  gemessen wird, so findet man für die Intensität des Lichts an dem Punkt der Netzhaut den folgenden Ausdruck:

$$1 + 2 \{ C(G) \}^2 + 2 \{ S(G) \}^2 \\ + \cos R [1 - 2 \{ C(G) \}^2 - 2 \{ S(G) \}^2] \\ + \sin R [2 C(G) - 2 S(G)].$$

Ehe wir in eine detaillirte Betrachtung des numerischen Werthes dieses Ausdrucks eingehen, wollen wir eine ähnliche Untersuchung für den Fall machen, daß der Lichtpunkt zu nahe sey für das deutliche Sehen.

Der Abstand der Netzhaut von der Linse sey  $c - a'$ . Der Abstand  $\varrho$  eines Punkts der Welle, dessen Ordinate  $y$  ist, von dem Punkt der Netzhaut, dessen Ordinate  $b$ , ist:

$$\varrho = \sqrt{(x - a')^2 + (y - b)^2} \\ = \sqrt{c^2 - 2a'x - 2by + a'^2 + b^2} \\ = \sqrt{(c - a')^2 + b^2 - 2by + \frac{a'}{c}y^2}$$

Setzt man  $e^2 = (c - a')^2 + b^2$  und entwickelt wie zuvor, so wird:

$$\varrho = e - \frac{b}{e}y + \frac{a'}{2ce}y^2 \\ = f + \frac{a'}{2ce} \left( y - \frac{cb}{a'} \right)^2,$$

worin:

$$f = e - \frac{cb^2}{2ea'}.$$

Das Integral, welches die Verschiebung des Aethers an dem Punkt der Netzhaut ausdrückt, ist nun

$$\sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \int_y \frac{\pi a'}{\lambda c e} \left( y - \frac{cb}{a'} \right)^2 \\ - \cos \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - f) \int_y \sin \frac{\pi a'}{\lambda c e} \left( y - \frac{cb}{a'} \right)^2,$$

genommen von  $y = -h$  bis  $y = +g$ . Und:

$$\begin{aligned} & \sin \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - f) \left\{ \cos R \int_y \cos \frac{\pi a'}{\lambda c e} \left( y - \frac{cb}{a'} \right)^2 \right. \\ & \quad \left. - \sin R \int_y \sin \frac{\pi a'}{\lambda c e} \left( y - \frac{cb}{a'} \right)^2 \right\} \\ & - \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\nu t - f) \left\{ \cos R \int_y \sin \frac{\pi a'}{\lambda c e} \left( y - \frac{cb}{a'} \right)^2 \right. \\ & \quad \left. + \sin R \int_y \cos \frac{\pi a'}{\lambda c e} \left( y - \frac{cb}{a'} \right)^2 \right\}, \end{aligned}$$

genommen von  $y = +g$  zu  $y = +h$ .

Verfährt man genau wie zuvor, läßt den constanten Coëfficienten  $\sqrt{\frac{\lambda c e}{2a'}}$  fort, nimmt  $h$  als groß in dem Integral an, und bestimmt die Licht-Intensität an dem Punkt der Netzhaut wie zuvor, so bekommt man den Ausdruck:

$$\begin{aligned} & 1 + 2 \{ C(K) \}^2 + 2 \{ S(K) \}^2 \\ & + \cos R [1 - 2 \{ C(K) \}^2 - 2 \{ S(K) \}^2] \\ & + \sin R [2 S(K) - 2 C(K)] \end{aligned}$$

oder:

$$\begin{aligned} & 1 + 2 \{ C(L) \}^2 + 2 \{ S(L) \}^2 \\ & + \cos R [1 - 2 \{ C(L) \}^2 - 2 \{ S(L) \}^2] \\ & + \sin R [2 C(L) - 2 S(L)], \end{aligned}$$

worin:

$$K = \sqrt{\frac{2a'}{\lambda c e} \cdot g - \frac{cb}{a'}}; \quad L = \sqrt{\frac{2a'}{\lambda c e} \cdot \frac{cb}{a'} - g}.$$

In folgenden sehr wichtigen Umständen ist dieser Ausdruck genau demjenigen ähnlich, der im Fall, daß der Lichtpunkt für das deutliche Sehen zu fern war, gefunden wurde. Erstlich ist die allgemeine Formel dieselbe; zweitens hat, in beiden Ausdrücken, das Argument der Functionen  $C$  und  $S$  die Größe  $b$  mit dem positiven Zeichen, und daher wächst das Argument, in beiden Ausdrücken, so wie  $b$  wächst. Auch ist die Bemerkung nicht unwichtig, daß, in beiden Ausdrücken, in

die Argumente der Functionen die GröÙe  $g$  mit verschiedenen Zeichen eintritt.

Unsere Ausdrücke hängen nun gänzlich ab von den drei Functionen:

$$1 + 2(C(s))^2 + 2(S(s))^2$$

$$1 - 2(C(s))^2 - 2(S(s))^2$$

$$2C(s) - 2S(s),$$

welche wir  $A(s)$ ,  $D(s)$  und  $E(s)$  nennen wollen. Mit Annahme der Fresnel'schen Werthe von  $C(s)$  und  $S(s)$  habe ich die folgenden Werthe von  $A(s)$ ,  $D(s)$  und  $E(s)$  berechnet<sup>2)</sup>:

$s$ .	$A(s)$ .	$D(s)$ .	$E(s)$ .
0,0	+1,000	+1,000	0,000
0,1	+1,020	+0,989	+0,199
0,2	+1,080	+0,920	+0,391
0,3	+1,180	+0,820	+0,571
0,4	+1,318	+0,682	+0,728
0,5	+1,493	+0,507	+0,856
0,6	+1,700	+0,300	+0,942
0,7	+1,929	+0,071	+0,976
0,8	+2,169	-0,169	+0,949
0,9	+2,401	-0,401	+0,852
1,0	+2,601	-0,601	+0,685
1,1	+2,743	-0,743	+0,457
1,2	+2,802	-0,802	+0,186
1,3	+2,758	-0,758	-0,093
1,4	+2,609	-0,609	-0,339
1,5	+2,371	-0,371	-0,502
1,6	+2,084	-0,084	-0,545
1,7	+1,814	+0,186	-0,449
1,8	+1,630	+0,370	-0,233
1,9	+1,591	+0,409	+0,043
2,0	+1,713	+0,287	+0,291
2,1	+1,957	+0,043	+0,416

1) Die Zahlenwerthe von  $A(s)$ ,  $D(s)$  und  $E(s)$  sind für negative Werthe von  $s$  dieselben wie für positive Werthe von  $s$ . Die Zeichen von  $A(s)$  und  $D(s)$  sind gleich für positive und negative Werthe von  $s$ ; allein die Zeichen von  $E(s)$  sind verschieden.

$s$ .	$A(s)$ .	$D(s)$ .	$E(s)$ .
2,2	+2,225	-0,225	+0,363
2,3	+2,398	-0,398	+0,149
2,4	+2,385	-0,385	-0,128
2,5	+2,186	-0,186	-0,322
2,6	+1,908	+0,092	-0,321
2,7	+1,719	+0,281	-0,120
2,8	+1,744	+0,256	+0,153
2,9	+1,969	+0,031	+0,306
3,0	+2,227	-0,227	+0,220
3,1	+2,308	-0,308	-0,039
3,2	+2,139	-0,139	-0,253
3,3	+1,869	+0,131	-0,226
3,4	+1,754	+0,246	+0,019
3,5	+1,912	+0,088	+0,236
3,6	+2,176	-0,176	+0,193
3,7	+2,249	-0,249	-0,064
3,8	+2,042	-0,042	-0,234
3,9	+1,809	+0,192	-0,105
4,0	+1,850	+0,150	+0,157
4,1	+2,111	-0,111	+0,197
4,2	+2,221	-0,221	-0,042
4,3	+2,018	-0,018	-0,208
4,4	+1,812	+0,189	-0,047
4,5	+1,930	+0,070	+0,184
4,6	+2,176	-0,176	+0,103
4,7	+2,126	-0,126	-0,150
4,8	+1,870	+0,130	-0,125
4,9	+1,879	+0,122	+0,131
5,0	+2,133	-0,133	+0,130
5,1	+2,132	-0,132	-0,124
5,2	+1,879	+0,121	-0,115
5,3	+1,903	+0,097	+0,135
5,4	+2,149	-0,149	+0,087
5,5	+2,070	-0,070	-0,150
$\infty$	+2,000	0,000	0,000

Die erste Bemerkung, die sich bei Anschauung dieser Tafel darbietet, ist: dafs, bei wachsenden Werthen von  $s$ , die Zahlen  $D(s)$  und  $E(s)$  zu- und abnehmen,

dann das Zeichen wechseln, wachsen und abnehmen, daß das Maximum der einen immer nahe zusammenfällt mit dem Verschwindungspunkt der andern; und daß die Maximum-Werthe fast gleich sind in beiden (mit Rücksicht auf die allgemeine Abnahme der Zahlen bei Zunahme von  $s$ ), so daß diese Zahlen durch den Cosinus und Sinus eines und desselben Bogens, dessen Radius sich langsam verändert, vorgestellt werden können. Um dies zu erweisen setze man  $D(s) = G(s) \cdot \cos \varphi(s)$ ;  $E(s) = G(s) \cdot \sin \varphi(s)$ , und bestimme die Werthe von  $G(s)$  und  $\varphi(s)$  für jeden Werth von der Tafel. Dies geschieht leicht durch die Formeln:

$$G(s) = \sqrt{(D(s))^2 + (E(s))^2}; \quad \tan \varphi(s) = \frac{E(s)}{D(s)}$$

Auf diese Weise ist die folgende Tafel gebildet, in welcher zur deutlicheren Wahrnehmung des Fortschreitens der Werthe von  $\varphi(s)$  die Unterschiede derselben angegeben sind <sup>1)</sup>:

$s$ .	$G(s)$ .	$\varphi(s)$ .	Unterschied.
0,0	1,000	0° 0'	
0,1	1,000	11 28	11° 28'
0,2	1,000	23 5	11 37
0,3	0,999	34 52	11 47
0,4	0,997	46 52	12 0
0,5	0,993	59 21	12 29
0,6	0,988	72 15	12 54
0,7	0,979	85 51	13 36
0,8	0,963	100 8	14 17
0,9	0,943	115 15	15 7
1,0	0,909	131 15	16 0
1,1	0,869	148 26	17 11
1,2	0,822	166 53	18 27
1,3	0,762	187 2	20 9
1,4	0,696	209 7	22 5
1,5	0,622	233 31	24 24

Die Zahlenwerthe von  $G(s)$  und  $\varphi(s)$  sind gleich für positive und für negative Werthe  $s$ ; das Zeichen von  $G(s)$  ist immer positiv; allein  $\varphi(s)$  hat gleiches Zeichen mit  $s$ .

$s$ .	$G(s)$ .	$\varphi(s)$ .	Unterschied.
1,6	0,552	261° 12'	27° 41'
1,7	0,490	292 31	31 19
1,8	0,441	327 45	35 14
1,9	0,413	360° + 6 3	38 18
2,0	0,424	45 15	39 12
2,1	0,419	84 4	38 49
2,1	0,428	121 47	37 43
2,3	0,424	159 30	37 43
2,4	0,404	198 23	38 53
2,5	0,372	239 57	41 34
2,6	0,335	285 59	46 2
2,7	0,309	336 53	50 54
2,8	0,300	720° + 30 52	53 59
2,9	0,307	84 14	53 22
3,0	0,316	135 43	51 29
3,1	0,311	187 10	51 27
3,2	0,288	241 11	54 1
3,3	0,263	300 7	58 56
3,4	0,249	1080° + 4 22	64 15
3,5	0,252	69 30	65 8
3,6	0,261	132 30	63 0
3,7	0,256	194 31	62 1
3,8	0,235	259 52	65 21
3,9	0,218	331 16	71 24
4,0	0,217	1440° + 46 16	75 0
4,1	0,226	119 15	72 59
4,2	0,225	190 39	71 24
4,3	0,209	265 8	74 29
4,4	0,195	345 59	80 51
4,5	0,198	1800° + 69 14	83 15
4,6	0,204	149 37	80 23
4,7	0,195	230 0	80 23
4,8	0,180	316 15	86 15
4,9	0,180	2160° + 47 13	90 58
5,0	0,186	135 38	88 25
5,1	0,180	223 17	87 39
5,2	0,169	316 32	93 15
5,3	0,169	2520° + 54 25	97 53
5,4	0,173	149 33	95 8
5,5	0,166	244 55	95 22
$\infty$	0,000		



Die Gleichförmigkeit im Fortschreiten der Werthe sowohl von  $G(s)$  als von  $\varphi(s)$  ist sehr merkwürdig, und macht es wahrscheinlich, daß, obwohl die Functionen  $D(s)$  und  $E(s)$  auf so verschiedenem Wege aus  $C(s)$  und  $S(s)$  gebildet worden sind, und die Entstehungsweise von  $C(s)$  und  $S(s)$  kaum eine einfache Relation zwischen ihnen erlaubt, dennoch zwischen  $G(s)$  und  $\varphi(s)$  ein einfacher Ausdruck vorhanden seyn müsse. Macht man  $\varphi(s)$  successiv gleich  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $270^\circ$  u. s. w., nimmt die entsprechenden Werthe von  $s$  und die Quadrate dieser Werthe, so erhält man die folgende Reihe:

Quadrant von $\varphi(s)$	Werth von $s$ .	Werth von $s^2$ .	Quadrant v. $\varphi(s)$ .	Werth von $s$ .	Werth von $s^2$ .
0	0,00	0,00	16	3,94	15,5
1	0,73	0,53	17	4,06	16,6
2	1,27	1,61	18	4,18	17,5
3	1,63	2,56	19	4,31	18,6
4	1,88	3,53	20	4,42	19,6
5	2,12	4,50	21	4,53	20,6
6	2,36	5,60	22	4,64	21,5
7	2,57	6,60	23	4,75	22,5
8	2,74	7,50	24	4,85	23,5
9	2,91	8,49	25	4,95	24,5
10	3,09	9,5	26	5,06	25,5
11	3,25	10,6	27	5,15	26,6
12	3,40	11,6	28	5,24	27,5
13	3,53	12,5	29	5,34	28,5
14	3,67	13,5	30	5,44	29,6
15	3,81	14,5			

Die Werthe von  $s^2$ , welche den successiven Quadranten von  $\varphi(s)$  entsprechen, wachsen recht gleichförmig um 1, ausgenommen in dem ersten Fall, wo der Anwuchs 0,5 beträgt. Diese Unterbrechung des Gesetzes ist nicht ohne Beispiel in der Physik. Ich erinnere nur an den Ausdruck für die Licht-Intensität, die durch ein

Gitter vor einer Linse erzeugt wird, nämlich  $\left(\frac{\sin n\vartheta}{\sin \vartheta}\right)^2$ , dessen erstes und größtes Maximum eintritt, wenn  $\delta=0$ , und dessen folgende Maxima nahezu eintreten, wenn  $\vartheta = \frac{\pi}{2n}, \frac{3\pi}{2n}, \frac{5\pi}{2n}, \text{ u. ff.}$

Die kleinen Unregelmäßigkeiten in dem Fortschreiten dieser verschiedenen Zahlen entspringen, wie ich glaube, vermuthlich aus Unregelmäßigkeiten in Fresnel's Berechnung der ursprünglichen Integrale. Vor einigen Jahren habe ich Fresnel's Tafel geprüft, und dabei ersehen, daß man sich dieser zwar mit voller Sicherheit bedienen kann, doch aber eine abermalige vollständige Berechnung derselben nützlich seyn würde.

Setzt man nun für  $1-2(C(s))^2-2(S(s))^2$  und  $2C(s)-2S(s)$  die Ausdrücke  $G(s)\cos\varphi(s)$  und  $G(s)\sin\varphi(s)$ , und erwägt, daß  $1+2(C(s))^2+2(S(s))^2=2-G(s)\cos\varphi(s)$ , so wird der Ausdruck für die Licht-Intensität an dem Punkt der Netzhaut, dessen Ordinate  $b$  ist, im Fall das Auge zu weit vom Lichtpunkt absteht, ihn deutlich sehen zu können, folgender:

$$\begin{aligned} & 2 - G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) \cdot \cos\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) \\ & + G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) \cdot \cos R \cdot \cos\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) \\ & + G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cc}{a} + g}\right) \cdot \sin R \cdot \sin\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) \\ & = 2 - G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) \cdot \cos\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) \\ & + G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) \cdot \cos\left\{\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a} + g}\right) - R\right\} \end{aligned}$$

Und ähnlicherweise wird, im Fall das Auge zu nahe für das deutliche Sehen jenes Punktes ist, der Ausdruck:

$$2 - G \left( \sqrt{\frac{2a' \cdot cb}{\lambda ce \cdot a} - g} \right) \cos \varphi \left( \sqrt{\frac{2a' \cdot cb}{\lambda ce \cdot a'} - g} \right) \\ + G \left( \sqrt{\frac{2a' \cdot cb}{\lambda ce \cdot a'} - g} \right) \cos \left\{ \varphi \left( \sqrt{\frac{2a' \cdot cb}{\lambda cb \cdot a'} - g} \right) - R \right\}$$

wobei zu bemerken, dafs in dieser ganzen Untersuchung vorausgesetzt wird, man nehme die Quadratwurzel mit dem positiven Zeichen.

(Schluss im nächsten Heft.)

### V. Siebenzehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität; von Michael Faraday.

(Fortsetzung von S. 335.)

#### V. Einwirkung der Verdünnung auf die erregende chemische Kraft.

1969) Eine andere Art, auf die chemische Verwandtschaft dieser Elemente der Volta'schen Kette, der Metalle und Säuren, zu wirken, besteht darin, dafs man das Verhältnifs des anwesenden Wassers verändert. Eine solche Veränderung wirkt, wie es aus den einfachsten chemischen Versuchen bekannt ist, sehr mächtig auf die erfolgende Action, und daher war es, nach der chemischen Theorie, natürlich zu erwarten, dafs sie eine entsprechende Veränderung in der Volta'schen Säule hervorbringen werde. Die von Avogadro und Oersted i. J. 1823 beobachteten Erscheinungen stimmen mit einer solchen Erwartung; denn diese fanden, dafs wenn ein und dasselbe Metallpaar nach einander in starke und verdünnte Säure getaucht ward, in gewissen Fällen eine Umkehrung des Stromes stattfand <sup>1)</sup>. Im J. 1828 führte

1) *Ann. de chim.* 1823, T. XXII p. 361.

De la Rive diese und ähnliche Fälle viel weiter, besonders bei Volta'schen Combinationen von Kupfer und Eisen mit Blei <sup>1)</sup>). Im J. 1827 experimentirte Becquerel mit Einem Metall, Kupfer, getaucht mit seinen beiden Enden in eine Lösung von gleicher Substanz (Salz), aber *verschiedener Concentration* <sup>2)</sup>); und i. J. 1828 machte De la Rive viele solche, meiner Meinung nach, sehr wichtige Versuche mit Einem Metall und Einer Flüssigkeit in verschiedenem Verdünnungszustande <sup>3)</sup>).

1970) Die aus Erscheinungen dieser Art herzuleitenden Schlüsse schienen mir so kräftig, dafs ich die Thatsachen bis zu einer gewissen Ausdehnung verfolgte, und ich glaube, die allgemeinen Resultate sind wohl der Anführung werth. Verdünnung erhöht in den meisten Fällen die vorhandene Action; wie sie aber die elektromotorische Kraft des *blofsen Contacts* erhöhen könnte, scheint mir nicht einleuchtend, wenn man nicht, wie zuvor (1874), in den verschiedenen Fällen, an den Contactpunkten genau diejenigen Einflüsse *voraussetzen* will, welche die früheren, durch Versuche ausgemittelten Resultate erforderlich machen.

1971) Die Form des angewandten Apparats war die schon beschriebene (1915) gebogene Röhre, Fig. 9 Taf. III (Bd. LII). Die zuvor für die Drähte, Röhre u. s. w. angegebenen Vorsichtsmafsregeln sind auch hier nützlich. Allein aufserdem sind noch andere nothwendig, wegen des aus der Verbindung des Wassers mit der Säure entstehenden Stroms, der lange zuvor von Becquerel beschrieben ward <sup>4)</sup>), dessen Einfluss aber hier eine Erläuterung verlangt.

1972)

1) *Ann. de chim.* 1828, T. XXXII p. 234. (Ann. Bd. XV S. 122 ff.)

2) *Ibid.* 1827, T. XXXV p. 120.

3) *Ibid.* 1828, T. XXXVII p. 240. 241.

4) *Traité de l'électricité*, II. p. 81.

1972) Fig. 11 und 12 stellen die beiden angewandten Vorrichtungen von Flüssigkeiten dar. Der Theil unter  $m$ , in den Röhren, ist concentrirte Säure, der darüber, verdünnte. Wenn die Flüssigkeit Salpetersäure war und die Platindrähte wie in der Figur standen, und man zog das Ende des Drahts  $D$  über  $m$  herauf, oder schob ihn bis unter  $m$  hinein, so zeigten sich große Bewegungen am Galvanometer. Hielt man sie aber ruhig an irgend einen Ort, so verschwand der Strom ganz oder beinahe. Wenn ein Strom vorhanden war, ging er, durch die Flüssigkeit hin, von der schwachen zur starken Säure.

1973) War die Röhre wie Fig. 11 vorgerichtet, bloß mit Wasser oder verdünnter Säure an einer Seite, und die Drähte wurden nicht mehr als ein Drittel-Zoll eingetaucht, so waren die Wirkungen sehr schwach, besonders, wenn, durch eine kleine Bewegung des einen Platindrahts, die Säuren bei  $m$  mit einander vermischt wurden, so daß der Uebergang von der schwachen zur starken ein allmäliger war, statt ein plötzlicher. In solchen Fällen war, selbst wenn die Drähte horizontal in der Säure bewegt wurden, die Wirkung so schwach, daß sie sich kaum wahrnehmen und nicht mit dem später zu beschreibenden chemischen Effect verwechseln ließe. Um noch sicherer eine solche Strömung zu vermeiden, wurde statt des Wassers eine verdünnte Säure angewandt. Auch wurden nach jedem Versuche die Röhren geleert, gewaschen und wieder mit frischer Säure vorgerichtet, damit nicht das bei einem Versuch gelöste Metall das nächstfolgende Resultat verunreinige.

1974) Zuweilen gebrauchte ich die Röhre mit der verdünnten Säure bloß an einer Seite, Fig. 11, und zuweilen die mit der verdünnten Säure an beiden Seiten, Fig. 12, die erste will ich No. 1, die andere No. 2 nennen.

1975) Zur Erläuterung des allgemeinen Resultats will ich einen besonderen Fall beschreiben. Bei Anwendung der Röhre No. 1 mit starker und verdünnter Salpetersäure <sup>1)</sup> und zwei Kupferdrähten war der Draht in der verdünnten Säure sehr positiv gegen den in starker, sowohl anfangs als hernach. Bei Anwendung der Röhre No. 2 konnte die Galvanometer-Nadel dauernd in jeder der beiden Richtungen erhalten werden, bloß indem man gleichzeitig den einen Draht hob und den andern senkte, so daß ersterer in die schwache, letzterer in die starke Säure kam, der erstere war immer der positive.

1976) Bei Wiederholung des Versuchs mit Platin, Gold oder selbst Palladium, statt des Kupfers, war kaum eine Wirkung sichtbar (1973).

1977) *Starke und verdünnte Salpetersäure.* — Folgende Metalle geben in dieser Säure die oben (1975) beim Kupfer beschriebenen Resultate in sehr starkem Grade: Silber, Eisen, Blei, Zinn, Kadmium, Zink. Das Metall in der schwachen Säure ist positiv gegen das in der starken. Silber ist sehr veränderlich, und oft kehrt sich nach einiger Zeit der Strom plötzlich um, so daß der Draht in der starken Säure positiv wird; dieser Zustand geht wieder in den früheren zurück, so daß der Draht in der schwachen Säure positiv wird. Mit Zinn, Kadmium und Zink tritt rasch eine heftige Wirkung ein, die alles durch einander mischt. Eisen und Blei zeigen die Abwechslungen des Zustandes in der Röhre No. 2 so schön als Kupfer (1975).

1978) *Starke und verdünnte Schwefelsäure.* — Ich mischte 49 Gwth. Vitriolöl mit 9 Gwth. Wasser, was eine Schwefelsäure mit 2 At. Wasser giebt, und schick-

1) Die verdünnte Salpetersäure bestand aus 3 Vol. starker und 2 Vol. Wasser.

tete diese in der Röhre No. 1 (1974) mit der starken Säure. Allein da dieser Verdünnungsgrad im Vergleich mit einem höheren eine sehr geringe Wirkung mit dem Eisen gab, so gofs ich starke Säure in die Röhre und that in dem einen Schenkel etwas Wasser darauf, mit der Vorsicht, es vor dem Versuch umzurühren und erkalten zu lassen (1973).

1979) Beim Eisen war der Draht in der schwächeren Säure stark positiv gegen den in der stärkeren. Mit Kupfer war, was Richtung des Stroms betrifft, das Resultat dasselbe, der Betrag desselben aber gering. Beim Silber, Kadmium oder Zink war der Unterschied entweder sehr klein oder unstät oder Null, so dafs im Vergleich zu den früheren Fällen die elektromotorische Action der starken und schwachen Säure aufgewogen zu seyn schien. Beim Blei und Zinn war der Draht in der *starken* Säure *positiv* gegen den in der schwachen, die Wirkung also umgekehrt wie beim Eisen oder Kupfer.

1980) *Starke und schwache Salzsäure.* — Ich gofs von der stärksten Salzsäure in die Röhre No. 1 und that in dem einen Schenkel etwas Wasser darauf, dasselbe ein wenig umrührend (1973). Beim Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Kadmium und Zink war der Draht in der *stärkeren* Säure *positiv* und der Strom in den meisten Fällen kräftig. Beim Eisen war der Draht in der stärkeren Säure anfangs positiv; allein kurz darauf wurde der in der schwachen Säure positiv und blieb es. Mit Palladium, Gold und Platin erfolgten kaum merkbare Wirkungen.

1981) *Starke und schwache Aetzkalilösung.* — Beim Eisen, Kupfer, Blei, Zinn, Kadmium und Zink war der Draht in starker Lösung positiv, beim Eisen schwach, beim Kupfer ziemlich stark (30° bis 35° Ablenkung) und bei den übrigen Metallen sehr stark. Silber, Palladium, Gold und Platin geben blofse Anzeigen (1973).

So stehen also Kali und Salzsäure in mehrern Be-

ziehungen im Gegensatz zur Salpetersäure und Schwefelsäure. In Bezug auf die Salzsäure und vielleicht selbst auf die Kalilösung muß jedoch eingeräumt werden, daß sie, selbst im concentrirtesten Zustande, nicht ganz vergleichbar sind mit der Salpeter- und Schwefelsäure im concentrirten Zustande, sondern mehr mit diesen Säuren in etwas verdünnterem Zustande (1985).

---

1982) In Bezug auf die vielen Umkehrungen (*changes*) bei starker und schwacher Säure, weiß ich, kann man sagen, sie seyen Folge entsprechender Veränderungen in der Contactkraft; allein dieß heißt wegen der Theorie mit den Erscheinungen und mit der chemischen Kraft tauschen (1874. 1956. 1985. 2006. 2014. 2063). Oder es könnte auch behauptet werden, die Contactkraft zwischen den Lösungen und Metallflächen bringe, als verschieden, auch verschiedene Wirkungen hervor; allein dieß heißt, die Wirkung, der *Zeit* nach, vor die Ursache setzen. Bei der Willkühr, den Punkt der Wirksamkeit von den Metallen auf die Flüssigkeiten, oder von einem Ort auf einen andern erforderlichen zu verlegen, ist es jedenfalls hohe Zeit, eine scharfe Bestimmung hinsichtlich der wirksamen Punkte (1808) zu geben. Für jetzt ist es, wegen dieser Unsicherheiten und Veränderlichkeiten schwierig, die Contacttheorie durch ein aus der Erfahrung entlehntes Argument zu ergreifen, und in dieser Beziehung steht sie im sonderbaren Widerspruch mit dem bestimmten Ausspruch, welchen die chemische Theorie über den Ort der Wirkung giebt.

1983) Alle vorhin beschriebenen Veränderungen sind vereinbar mit der außerordentlichen Mannigfaltigkeit der chemischen Action unter verschiedenen Umständen, scheinen mir aber äußerst unverträglich mit der Einfachheit, die eine Contactkraft haben müßte; sie gestatten überdieß eine sogar größere Variation, welche die Gründe



für die eine Ansicht und gegen die andere noch blünder machen.

1984) Wenn sonach ein Contact-Physiker sagte, es seyen nur die stärksten Säuren, welche die Metalle negativ machten, und darum sey dieß der Fall bei Salpetersäure und Schwefelsäure (1977. 1978), nicht aber bei Salzsäure und Kali (1980. 1981), so ist das folgende Resultat die Antwort darauf. Eisen in *verdünnter Salpetersäure*, bestehend aus einem Volum starker Säure und zwanzig Wasser, ist *positiv* gegen Eisen in starker Säure oder in einer Mischung von einem Volum starker Säure mit einem, oder mit drei und selbst mit fünf Volumen Wasser. Auch Silber ist in der schwächsten dieser Säuren positiv gegen Silber in einer der vier concentrirten.

1985) Oder wenn man, die Hinstellung dieser Resultate abändernd, sagte, die Verdünnung der Säure an dem einen Contact strebe *immer* dahin, diesem eine gewisse, *verhältnißmäßige* elektromotorische Kraft zu geben, und daher komme diese Kraft in Thätigkeit, sobald man an der einen Seite mehr als an der anderen verdünne: wie geschähe es denn, daß der Effect der Verdünnung bei Salzsäure und Kalilösung der umgekehrte von dem ist, der bei Salpetersäure und Eisen oder Silber eintritt (1977. 1984). Oder wenn man, um *diese Schwierigkeit* zu vermeiden, annähme, daß jeder Electrolyt für sich betrachtet werden müsse, die Salpetersäure für sich und die Salzsäure für sich, damit jede, in der Richtung der durch die Verdünnung bewirkten Veränderung, verschieden sey: wie lassen sich denn die folgenden Resultate mit einer einzelnen Säure erklären?

1986) Ich bereitete mir vier Salpetersäuren, *A* eine sehr starke, *B* aus einem Volum von *A* und einem Volum Wasser, *C* aus einem Volum von *A* und drei Volumen Wasser, *D* aus einem Volum von *A* und zwanzig Volumen Wasser. Mit diesen Säuren und einem Me-

talle experimentierend, fand ich, daß Kupfer in *C* positiv gegen Kupfer in *A* oder *D* war. Es war nicht der erste Zusatz des Wassers zu der starken Säure, welche diese sonderbare Erscheinung hervorbrachte, denn Kupfer in der *B*-Säure war positiv gegen Kupfer in der starken *A*-Säure, allein negativ gegen die schwache *D*-Säure. Die Negativität dieses Metalls in der stärkeren Salpetersäure hängt also nicht von deren Konzentrationsgrad ab.

1987) Blei bietet dieselben schönen Erscheinungen dar. In der *C*-Säure ist es positiv gegen Blei in der *A*- oder der *B*-Säure; in der *B*-Säure ist es positiv gegen Blei in der stärksten und negativ gegen Blei in der schwächsten Säure.

1988) Ich nahm auch drei Schwefelsäuren, *E* starkes Vitriolöl, *F* aus einem Volum von *E* und zwei Volumen Wasser, *G* aus einem Volum von *E* und zwanzig Volumen Wasser.

Blei in *F* war gut *negativ* gegen Blei in *E* oder *G*. Auch Kupfer in *F* war negativ gegen Kupfer in *E* oder *G*; allein in geringerem Grade. So haben wir also zwei Fälle, in denen ein Metall in Säuren von gewisser Stärke *negativ* ist gegen dasselbe Metall in derselben, aber schwächeren oder stärkeren Säure. Zuletzt gebrauchte ich Platindrähte in allen diesen Fällen, um die aus der Verbindung der Säure mit dem Wasser entspringende Störung zu vermeiden (1973); allein die Resultate waren dann sogleich Null, zeigend, daß die Erscheinungen nicht so erklärt werden konnten.

1989) Um die Verwicklung noch verwickelter für die Contacttheorie zu machen, haben wir fernere Beispiele, wo bei derselben Säure im concentrirten und verdünnten Zustand einige Metalle positiv sind in der starken Säure, und andere in der schwachen. So war Zinn in der stärksten Schwefelsäure *E* (1988) positiv gegen Zinn in der mäßigen *F*- und schwachen *G*-Säure; und

Zinn in der mäßigen Säure *F* war positiv gegen Zinn in *G*. Eisen dagegen war in der starken Säure *E* negativ gegen Eisen in den schwächeren Säuren *F* und *G*, und in der mittleren Säure *F* war es negativ gegen dasselbe Metall in *G*.

1990) Um deutlicher einzusehen, was die Contacttheorie hier zu thun habe, will ich den Fall durch eine Figur erläutern. Es sey Fig. 13 eine Kette von Metall und Schwefelsäure. Ist *A* ein Bogen von Kupfer oder Eisen und *BC* starkes Vitriolöl, so wird kein Strom statthaben, auch wenn *BC* schwache Säure ist, wird dieß der Fall seyn; wenn aber bei *B* starke und bei *C* schwache Säure, wird ein Strom durch *ACB* kreisen. Ist das Metall *A* Silber, so ist es eben so indifferent gegen starke und gegen schwache Säure als Eisen, in Bezug auf Erzeugung eines Stroms; allein überdies ist es indifferent mit starker Säure bei *B* und schwacher bei *C*. Wenn nun die Verdünnung des Elektrolyten an einer Stelle, z. B. *C*, die elektromotorische Contactkraft daselbst, bei Anwesenheit von Eisen oder Kupfer, so erhöht hat, daß der durch Versuch gefundene Strom erzeugt wird, so müßte man doch (übereinstimmend mit einer vernünftigen Beschränkung der Voraussetzungen bei der Contacttheorie) erwarten, daß Silber dieselbe Wirkung gebe; allein es war keine vorhanden. Besteht das Metall *A* aus Blei oder Zinn, so wird die Schwierigkeit noch größer; denn wiewohl bei starker oder schwacher Säure für sich kein Strom vorhanden ist, so entsteht doch einer auf Verdünnung bei *C*; allein nun muß man voraussetzen, daß Verdünnung die Contactkraft nicht *verstärke*, sondern *schwäche*, denn der Strom hat umgekehrte Richtung.

1991) Diese successiven Veränderungen können auch nicht einer von der *Ordnung der Metalle* abhängigen allmäligen Progression in dem Effect der Verdünnung zugeschrieben werden. Denn gesetzt, Verdünnung wäre

für die elektromotorische Kraft des Contacts einer Säure mit einem Metall *günstiger* in *dem Maafse*, als die Metalle in einer gewissen Ordnung, z. B. der ihrer Wirksamkeit in der Volta'schen Säule, ständen, so würde zwar eine solche Annahme die stufenweise Abnahme des Effects vom Eisen zum Kupfer, und vom Kupfer zum Silber, zu erklären scheinen; allein man würde nicht erwarten, daß die umgekehrten oder die an der andern Seite von Null liegenden Effecte erscheinen, wenn man zu solchen Metallen, wie Blei und Zinn (1979. 1989) zurückgeht, vielmehr diese beim Platin und Gold vermuthen, die indeß keine Resultate der Art geben (1976. 1988). Um die Verwicklung noch mehr zu erhöhen, scheint es, nach dem, was zuvor angegeben wurde, daß bei einem Wechsel der *Säuren* die Ordnung wieder verändert werden müßte (1981), ja, daß bei derselben Säure, bei bloßer Veränderung des Verhältnisses der Verdünnung, eine solche Veränderung in der Ordnung vorgenommen werden müßte (1986. 1988).

1992) So erhellt demnach, wie zuvor bemerkt (1982), daß die Theorie der elektromotorischen Contactkraft, wenn sie auf die Thatfachen angewandt werden soll, sich nach jeder Aenderung der chemischen Action biegen und schmiegen muß; und überdies zeigen sich, bei jeglicher Varietät von chemischer Action, activer oder inactiver, in keinem Fall Erscheinungen, die von activer Ausübung chemischer Kraft unabhängig wären.

1993) Da Verdünnung und Concentration auf die Beziehung verschiedener Theile desselben Metalls zu einer Säure so mächtig einwirkt, indem sie den einen Theil entweder positiv oder negativ gegen den andern macht, so hielt ich es für wahrscheinlich, daß eine bloße Aenderung in der Concentration des Elektrolyten die Ordnung, welche die Metalle in Säuren oder anderen Lösungen von gleichmäßiger Concentration befolgen, verändern könnte. Ich schritt daher zu Versuchen über die-

sen Gegenstand, indem ich zwei Metalle, Zinn und Blei, durch das Galvanometer combinirte (1915), die electrolytische Lösung in die Röhre No. 1 that, stark in den einen, und schwach in den andern Schenkel, die Drähte gleichzeitig eintauchte, Zinn in die starke, Blei in die schwache Lösung, und, nach Beobachtung des Effects, die Drähte wieder säuberte, die Flüssigkeit wieder vorrichtete und die Drähte wieder eintauchte, das Zinn in der schwachen, das Blei in der starken Lösung. Schon De la Rive hat angegeben <sup>1)</sup>, dafs bei Anwendung starker und schwacher Schwefelsäure Umkehrungen vorkommen. Ich konnte dieselben nicht erhalten, wenn dafür gesorgt war, die Wirkung der einhüllenden Flüssigkeit zu vermeiden (1918). Im Allgemeinen ist jedoch die Angabe richtig, wenn man sie auf eine andere Säure anwendet, und ich glaube der Beweis ist in Bezug auf die grofse Frage vom Contact oder chemischer Action sehr wichtig.

1994) *Zwei Metalle in starker und schwacher Kalilösung.* — Zink war positiv gegen Zinn, Kadmium oder Blei, es mochte in der starken oder schwachen Lösung seyn. Zinn war positiv gegen Kadmium, sowohl in schwacher als starker Lösung. Kadmium war positiv gegen Blei, in beiden Fällen, am meisten jedoch in starkem Alkali. So brachte also zwar die Concentration der Lösung *Unterschiede im Grade* aber keine *Umkehrung* in der Ordnung der Metalle hervor.

1995) *Zwei Metalle in schwacher und starker Schwefelsäure.* — Kadmium war positiv gegen Eisen und Zinn in beiden Fällen. Zinn war auch positiv gegen Eisen, Kupfer und Silber; und Eisen war positiv gegen Kupfer und Silber, auf welcher Seite die Metalle auch seyn mochten. So konnte keins der geprüften Metalle dahin gebracht werden, eine andere Stelle einzunehmen, als es in der Säure von gleichmäfsiger Stärke besafs. Jedoch

1) *Ann. de chim.* 1828, XXXVII p. 240.

finden sich große Unterschiede in dem Grade; so war Eisen in starker Säure nur wenig positiv gegen Silber in schwacher Säure; allein in schwacher Säure war Eisen sehr positiv gegen Silber in starker Säure. Gewöhnlich war das sogenannte positive Metall am positivsten in der schwachen Säure; doch war dieß nicht der Fall mit Blei, Zinn und Zink.

(1996) *Zwei Metalle in schwacher und starker Salpetersäure.* — Hier brachte die Concentration der Säure eine so große Veränderung hervor, daß nicht bloß Unterschiede im Grade, sondern auch die auffallendsten Umkehrungen in der Ordnung der Metalle eintreten. Wenn z. B. Eisen und Silber sich in der Röhre No. 2 befanden, so war das Metall in der schwachen Säure, was für eins es auch seyn mochte, immer positiv gegen das in der starken. Man braucht nur das eine zu heben und das andere zu senken, um jegliches nach Belieben positiv zu machen (1975). Kupfer in der schwachen Säure war positiv gegen Silber, Eisen, Blei oder Zinn in starker Säure. Eisen in schwacher Säure war positiv gegen Silber, Kupfer, Blei, Zink oder Zinn in starker Säure. Blei in schwacher Säure war positiv gegen Kupfer, Silber, Zinn, Kadmium, Zink und Eisen in starker Säure. Silber in schwacher Säure war positiv gegen Eisen, Blei, Kupfer und, obwohl schwach, selbst gegen Zinn in starker Säure. Zinn in schwacher Säure war positiv gegen Kupfer, Blei, Eisen, Zink und Silber, und entweder neutral oder wenig positiv gegen Kadmium in starker Säure. Kadmium in schwacher Säure ist, wie sich erwarten liefs, sehr positiv gegen Silber, Kupfer, Blei, Eisen, Zinn und, obwohl mäßig, gegen Zink in starker Säure. In der starken Säure ist das Kadmium schwach positiv gegen Silber, Kupfer und Eisen in schwacher Säure. Zink in schwacher Säure ist sehr positiv gegen Silber, Kupfer, Blei, Eisen Zinn und Kadmium in starker Säure; in star-

ker Säure ist es etwas positiv gegen Silber und Kupfer in schwacher Säure.

1997) So erfolgen demnach in Ketten mit dieser Säure, blofs vermöge der Verdünnung derselben, wundervolle Umkehrungen in der Reihe der Metalle, so dafs von den fünf Metallen: Silber, Kupfer, Eisen, Blei und Zinn, ein jedes positiv oder negativ gegen die andern gemacht werden kann, ausgenommen Silber positiv gegen Kupfer. Die Ordnung dieser fünf Metalle kann demnach in derselben Säure blofs durch die Verdünnung auf hundertfältige Weise verändert werden.

1998) Gleiches gilt von den beiden Gruppen aus vier Metallen: Zink, Zinn, Kadmium, Blei, und Zink, Zinn, Eisen und Blei. Jedes Metall kann, durch Verdünnung der Säure, positiv oder negativ gegen die drei andern derselben Gruppe gemacht werden.

---

1999) Allein die Beispiele von Veränderungen lassen sich rücksichtlich der widerstreitenden Theorien noch mehr verstärken als bisher; denn man kann *dieselben* Metalle in *derselben* Säure von *derselben* Stärke an *beiden Seiten* in ihrer Ordnung versetzen, so wie die chemische Action der Säure auf jedes besondere Metall durch Verdünnung in gröfserem oder geringerem Grade abgeändert wird.

2000) Eine Volta'sche Combination von Eisen und Silber wurde, mit beiden Metallen zugleich, in dieselbe starke Salpetersäure getaucht. Im ersten Augenblick war das Eisen positiv, im Moment hernach wurde das Silber positiv und blieb es. Eine ähnliche Combination von Eisen und Silber wurde in schwache Salpetersäure getaucht; das Eisen war sogleich positiv und blieb es. Mit Eisen und Kupfer wurden dieselben Resultate erhalten.

2001) Diefs sind also Fälle *letzlich* eintretender Um-

kehrungen dieser Art (1999); allein da das Eisen kurz nach seiner Eintauchung in die starke Salpetersäure einen Zustand erlangt, welchen es wahrscheinlich in der schwachen Säure nicht annimmt (1843. 1951. 2033), und man sagen kann, die Wirkung auf das Eisen in seinen *gewöhnlichen* Zustand gehe dahin, es, sowohl in starker als schwacher Säure, positiv gegen Silber und Kupfer zu machen, so wollen wir nicht auf diese Thatsache pochen, sondern uns nach andern Metallen umsehen.

2002) Bei Combination von *Silber* und *Nickel* in schwacher Salpetersäure war das Nickel positiv; in starker war das Nickel im ersten Moment auch noch positiv; allein zuletzt ward das Silber positiv. Das Nickel verlor seine Ueberlegenheit durch den Einfluß der einhüllenden Schicht (1918). Wegen dieses Umstandes, der leicht übersehen werden kann, erfüllt dieser Fall nicht die (1999) aufgestellte Bedingung.

2003) *Kupfer* und *Nickel*, in starke Salpetersäure getaucht, ergaben im ersten Moment das Kupfer positiv. Bei Kupfer und Nickel in verdünnter Salpetersäure war das Nickel schwach, doch deutlich positiv gegen Kupfer. Bei *Zink* und *Kadmium* in starker Salpetersäure war das Kadmium stark positiv gegen Zink; in verdünnter Salpetersäure war dagegen das Zink sehr positiv gegen Kadmium. Diese Fälle halte ich für sehr schön und untadelhaft (1999).

---

2004) So liefert die Salpetersäure, wenn sie als elektrolytischer Leiter in Volta'schen Ketten angewandt wird, eine höchst wundervolle Mannigfaltigkeit von Erscheinungen, und ihre Verschiedenheit, in den Verdünnungs-Erscheinungen, von Schwefelsäure (1995) oder Kali (1994), verbunden mit vielen früheren Thatsachen und Argumenten, strebt zu zeigen, daß die elektromotorische Kraft in einer Kette nicht hervorgeht aus einer allgemeinen



Kraft, welche den Körpern mehr klassenweise, denn als Individuen angehörte, und die für die Contactkraft angenommene Einfachheit besäße, sondern aus einer, welche alle die *bekannten* Verschiedenartigkeiten der chemischen Kraft besitzt.

2005) Die Thatsache, daß von vier oder fünf Metallen ein jedes, selbst Silber und Zinn, die doch so verschieden sind, positiv oder negativ gegen die übrigen gemacht werden kann (1997. 1998) scheint mir die Wahrscheinlichkeit auszuschließen, daß der Contact dieser Metalle irgend einen Antheil daran habe, und wenn dem so ist, so kann er auch in keiner andern Combination wirksam seyn, und was in dieser Beziehung aus früheren Versuchen gefolgert worden (1829. 1833) wird durch die gegenwärtigen bestätigt.

2006) Oder wenn man die Scene verändert und sagt, es sey der *Contact* der Säuren oder Lösungen, die, durch Verdünnung an der einen Seite, diese mannigfaltigen Veränderungen hervorbringen (1874. 1982. 1991. 2014): wie *äußerst unwahrscheinlich* müßte dann ein solcher Contact für die zahlreiche Klasse von starren Leitern seyn (1869. 1867): und, um der Voraussetzung einen Schein von Stütze zu geben, wo ist ein Fall, daß solcher Contact (gesondert von chemischer Kraft) solche Ströme hervorbringe?

2007) Daß durch die bloße Verdünnung an der einen Seite keine Aenderung der Contactkraft erfolge (2006), zeigt sich auch, wenn man eine solche Veränderung macht; allein Metalle anwendet, die in dem angewandten Elektrolyten unwirksam sind. Wenn z. B. Salpetersäure oder Schwefelsäure an der einen Seite verdünnt, und die starke oder schwache Seite durch Platin oder Gold (1976) verknüpft werden, so ist kein Strom merklich, oder ein so schwacher, daß er nicht zu beachten ist.

2008) Einen noch strengeren Beweis liefert folgendes Resultat. Ich füllte die Röhre Fig. 11 (1972) von

*A* bis *m* mit starker Lösung von gelben Schwefelkalium (1812) und von *m* bis *B* mit einem Gemisch von einem Volum der starken Lösung und sechs Volumen Wasser. Die Enden wurden dann mit Platin oder Eisen in verschiedener Weise verknüpft; und wenn man sie gegen den Effect der ersten Eintauchung schützte, auch die erste kurze Negativität des Eisens (2049) aufser Acht liefs, waren die Effecte folgende. Als Platin sich in *A* und *B* befand, war das in *A* oder der starken Lösung sehr schwach positiv, eine bleibende Ablenkung von 2° hervorbringend. Mit Eisen in *A* und *B* wurde dasselbe Resultat erhalten. Platin in *A* und Eisen in *B* machte das Platin positiv gegen das Eisen, etwa 2°. Nicht also blofs der Contact zwischen Eisen und Platin bedeutete nichts, sondern auch der Contact der starken und schwachen Lösung dieses Elektrolyten mit Eisen oder Platin war unwirksam einen Strom zu erregen. Der Strom war constant, aber sehr schwach, und entsprach offenbar der gegenseitigen Lage der starken und schwachen Lösung; wahrscheinlich rührt er von deren allmäligen Vernischung her.

2009) Die Resultate bei der Verdünnung eines Elektrolyten, der fähig ist, auf die mit ihm zur Bildung einer Volta'schen Kette angewandten Metalle zu wirken, können in einigen Fällen davon abhängen, dafs die Säure ein besserer Elektrolyt wird. Es scheint und läfst sich nach der chemischen Theorie erwarten, dafs jeglicher Umstand, der die Flüssigkeit zum kräftigeren chemischen Agens und besseren Elektrolyten macht (was letzteres eine rein chemische und keine Contact-Relation ist), die Entstehung eines bestimmten Stroms begünstigt. Was auch die Ursache der Verdünnungswirkung sey, so zeigen doch die Resultate, wie werthvoll die Volta'sche Kette als Erforscherin der Natur der chemischen Verwandtschaft ist (1959).

VI. Verschiedenheiten in der Reihenfolge der metallischen Elemente der Volta'schen Ketten.

2010) Eine andere Klasse experimenteller Beweise in Betreff der großen Frage über den Ursprung der Kraft in der Volta'schen Batterie liefert die Betrachtung der verschiedenen Reihenfolge, in welcher die Metalle als Elektromotore erscheinen, wenn sie mit verschiedenen erregenden Elektrolyten verknüpft werden. Die Metalle werden gewöhnlich in eine gewisse Reihe gestellt, und man pflegt zu sagen, daß in solcher Reihe ein jedes Metall gegen alle darüberstehenden negativ und gegen alle darunter befindlichen positiv sey, wie wenn (und in der That man ist davon überzeugt) sie eine gewisse directe Kraft mit einander besitzen. Allein i. J. 1812 hat Davy Umkehrungen dieser Reihe beim Eisen und Kupfer nachgewiesen (943) <sup>1)</sup>, und i. J. 1828 zeigte De la Rive viele Umkehrungen in verschiedenen Fällen (1877) <sup>2)</sup>, namentlich einen starken Gegensatz in der Reihenfolge gewisser Metalle in starker und verdünnter Salpetersäure <sup>3)</sup>, auch bestätigte er Marianini's Resultat auf's Deutlichste, indem er sagt, jede Reihenfolge gelte nur für die zu den Versuchen angewandte Flüssigkeit <sup>4)</sup>.

2011) Ich habe diesen Gegenstand bei mehren Lösungen verfolgt, mit Beachtung der zuvor angeführten Vorsichtsmafsregeln (1917 etc.), und finde, daß keine einfache Reihenfolge der bezeichneten Art haltbar ist. So ist, in starker Salpetersäure, Nickel negativ gegen Antimon und Wismuth, in verdünnter Salpetersäure aber positiv gegen beide. In starker Salzsäure ist es positiv gegen Antimon und negativ gegen Wismuth; in verdünnter

1) *Elements of chemical philosophy*, p. 149.

2) *Annales de chimie*, 1828, XXXVII. p. 292.

3) *Ibid.* p. 235.

4) *Ibid.* p. 243.

ter Schwefelsäure positiv gegen Antimon und Wismuth; in Kalilösung negativ gegen Wismuth und Antimon; in farbloser und in gelber Schwefelkaliumlösung sehr negativ gegen Wismuth und Antimon.

2012) Zur fernerer Erläuterung dieses Gegenstandes gebe ich hier die Reihenfolge von zehn Metallen in sieben Lösungen.

Verdünnte Salpetersäure.	Verdünnte Schwefelsäure	Salzsäure.	Starke Salpetersäure.
1) Silber	1) Silber	3) Antimon	5) Nickel
2) Kupfer	2) Kupfer	1) Silber	1) Silber
3) Antimon	3) Antimon	5) Nickel	3) Antimon
4) Wismuth	4) Wismuth	4) Wismuth	2) Kupfer
5) Nickel	5) Nickel	2) Kupfer	4) Wismuth
6) Eisen	6) Eisen	6) Eisen	6) Eisen
7) Zinn	8) Blei	8) Blei	7) Zinn
8) Blei	7) Zinn	7) Zinn	8) Blei
9) Kadmium	9) Kadmium	9) Kadmium	10) Zink
10) Zink	10) Zink	10) Zink	9) Kadmium

Ätzkalilösung.	Farblose Schwefelkalium-Lösung.	Gelbe Schwefelkalium-Lösung.
1) Silber	6) Eisen	6) Eisen
5) Nickel	5) Nickel	5) Nickel
2) Kupfer	4) Wismuth	4) Wismuth
6) Eisen	8) Blei	3) Antimon
4) Wismuth	1) Silber	8) Blei
8) Blei	3) Antimon	1) Silber
3) Antimon	7) Zinn	7) Zinn
9) Kadmium	2) Kupfer	9) Kadmium
7) Zinn	10) Zink	2) Kupfer
10) Zink	9) Kadmium	10) Zink

2013 Die verdünnte Salpetersäure bestand aus einem Volum starker Säure und sieben Volumen Wasser; die verdünnte Schwefelsäure aus einem Volum starker Säure und einem Volum Wasser. Die starke Salpetersäure war rein und vom spec. Gewicht 1,48. Starke und  
schwa-

schwache Kalilösung gaben dieselbe Ordnung. Das gelbe Schwefelkalium bestand aus einem Volum starker Lösung (1812) und fünf Volumen Wasser. Die Metalle sind nach der Ordnung numerirt, welche sie in der verdünnten Salpetersäure befolgen, um durch den Vergleich dieser Zahlen in den andern Kolumnen zu zeigen, wie stark sie von dieser gemeiniglich angenommenen Ordnung abweichen. Eisen ist mit eingeschlossen, aber nur in seinem gewöhnlichen Zustand. Die für dasselbe in Salpetersäure angegebene Stelle ist die, welche es bei erster Eintauchung besitzt, nicht die, welche es späterhin erlangt.

2014) Die Versetzungen scheinen höchst außerordentlich, so außerordentlich, wie die durch Verdünnung erfolgenden (2005). Sie zeigen, dafs für flüssige Leiter, oder selbst für Säuren, Alkalien u. s. w., als besondere Klassen solcher Leiter, abgesehen von deren rein chemischen Beziehungen, keine allgemeine Regel (*general ruling influence*) vorhanden ist. Wie kann aber die Contacttheorie diese Resultate erklären? Um solchen Thatsachen zu begegnen (*meet*) muß sie sich in der ungewöhnlichsten Weise schmiegen, allen Windungen der Schnur von Thatsachen folgen (1874. 1956. 1992. 2006. 2063), und dennoch kann sie niemals einen Fall zeigen, wo durch Contact allein, d. h. ohne chemische Action, ein Strom erzeugt wird.

2015) Wie einfach repräsentirt andererseits die chemische Theorie von der Erregung des Stroms die Thatsachen; so weit wir sie bis jetzt verfolgen können gehen sie Hand in Hand. Ohne chemische Action ist kein Strom; während der Einfluß der strengsten Fälle von *Contact*, wie von Silber und Zinn mit einander (1997), nichts bedeutet in dem Resultat. Zur ferneren Bestätigung steigt nicht, sondern sinkt die durch den Contact der Körper erzeugte erregende Kraft, so wie die chemischen Actionen abnehmen oder sich erschöpfen. Das erfolgende

Resultat ist in der Wirkung der erzeugten einhüllenden Flüssigkeit deutlich sichtbar (1918. 1953. 1966.).

2016) Sonach sollte, wie schon De la Rive gesagt, jede Reihefolge der Metalle, nur für die angewandte erregende Flüssigkeit construiert werden. Ferner sollte ein Nullpunkt in der Reihe angegeben werden; denn da die elektromotorische Kraft sowohl an der Anode als an der Kathode (2040. 2052), als an beiden liegen kann, so müßte diejenige Substanz (wenn es eine giebt) welche durchaus ohne erregende Kraft ist, den Nullpunkt bilden. Folgende Reihe von einigen Metallen und anderen Substanzen, in Bezug auf Salzsäure, kann als Erläuterung dienen:

{ *Bleihyperoxyd*  
 { *Manganhyperoxyd*  
 { *Eisenoxyd*  
 GRAPHIT  
 Rhodium  
 Platin  
 Gold  
 Antimon  
 Silber  
 Kupfer  
 Zink.

Hierin ist Graphit die neutrale Substanz. Die mit schrägen Lettern angeführten Substanzen sind thätig an der Kathode, die mit stehenden Lettern sind es an der Anode. Die oberen sind daher negativ gegen die unteren. Um solche Reihen so vollständig zu machen als im Kurzen erforderlich seyn wird, müßten Zahlen, welche vom Nullpunkt abgerechnet, die relative erregende Kraft ausdrückten, den Substanzen hinzugefügt werden.

(Schluß im nächsten Heft.)

# VI. Thermochemische Untersuchungen;

von H. Hefs.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus dem *Bullet. scientif. de l'acad. de St. Petersb.*)

(Fortsetzung von Bd. LII S 114.)

78) **A**ußer der so eben erörterten Frage über die Constitution des sauren schwefelsauren Kalis giebt es eine andere, die, glaube ich, hier am Platz ist. Es fragt sich nämlich, ob die Sauerstoffsäuren, welche sich im Hydratzustande befinden, als Wasserstoffsäuren betrachtet werden müssen. Zuzufolge dieser Theorie, die man Davy verdankt, und die Dulong zuerst auf die Constitution einer organischen Säure ausgedehnt hat, wird die Schwefelsäure  $\text{H}\ddot{\text{S}}$  zu  $\text{H}^2 + \ddot{\text{S}}$  und das schwefelsaure Kali  $\text{K} + \ddot{\text{S}}$  zu  $\text{K} + \ddot{\text{S}}$ . Es würde unnütz seyn, mich über diese beiden Alternativen auszulassen; in allen guten Lehrbüchern der Chemie schenkt man ihnen ganz die Beachtung, die sie verdienen. Alle Chemiker ersten Ranges kommen, nachdem sie alle Gründe dafür und dawider erschöpft haben, darin überein, die Frage als nicht entschieden zu betrachten, aber alle sind zugleich darüber eins, daß die Formel  $\text{K} + \ddot{\text{S}}$  die meisten Analogien für sich habe.

Sehen wir also, ob nicht das Studium der Interposition des Wärmestoffs uns zur Lösung des so oft und so vergeblich versuchten Problems führen könne.

79) Aus dem in den früheren Paragraphen Gesagten leuchtet ein, daß es eine wesentliche Bedingung ist, die Wärmemenge zu kennen, die von jedem, als Bestandtheil irgend einer Verbindung sich einordnenden wägbaren Atom verdrängt wird. Da die Schwierigkeiten des Versuchs nicht gleich sind für alle Verbindungen, so muß man diejenigen auswählen, welche am handlichsten sind.

Es scheint gleichgültig für die Wissenschaft zu seyn, ob die Frage für das schwefelsaure Wasser oder für das schwefelsaure Kali entschieden werden könne. Allein da das schwefelsaure Wasser uns mehr bekannte thermische Elemente liefert, so werde ich diesem den Vorzug geben. Die beiden Alternativen sind also, zu wissen, ob dieß Sulfat als  $\text{H} + \ddot{\text{S}}$  oder als  $\text{H} + \ddot{\text{S}}$  zusammengesetzt ist. Nehmen wir zuvörderst an, die Summe der entwickelten Wärmemengen sey gleich in beiden Fällen. Dann kommt die Frage darauf zurück, ihre Vertheilung zu kennen, und was die Summe betrifft, so wird sie offenbar zusammengesetzt seyn: 1) aus der Wärme, die durch Oxydation des Wasserstoffs zur Bildung des Wassers entwickelt wird, 2) aus der Wärme, die durch Verbindung der Schwefelsäure mit Wasser verdrängt wird, 3) aus der Wärme, die durch Oxydation des Schwefels oder durch Bildung der Schwefelsäure entbunden wird.

80) Was die durch die Wasserbildung entwickelte Wärme betrifft, so kann sie als beinahe bekannt angesehen werden. Dulong hat gefunden, daß ein Liter Sauerstoff, bei  $0^{\circ}\text{C}$ . und  $0^{\text{m}},76$  Druck, 6213 Wärme-Einheiten (d. h. die zur Erwärmung von 62,13 Grm. Wasser um  $1^{\circ}\text{C}$ . nöthige Wärme) liefert. Ich fand für dieselbe Gasmenge, im Mittel aus fünf Versuchen, 6229,2. Bezieht man diese Wärmemenge auf 1 Grm. Sauerstoff, das wir als Ausdruck für ein Atom nehmen wollen, so hat man 4337 und 4356. Nehmen wir 4350.

81) Wir haben früher gesehen, daß die wasserfreie Schwefelsäure, für die Einheit ihrer Menge, bei Verbindung mit dem ersten Atom Wasser, 310 Wärme entwickelt. Allein das Aequivalent der Schwefelsäure ist 5,01, wenn das des Sauerstoffs  $= 1$ . Beziehen wir also die angezeigte Wärmemenge auf 1 Grm. Sauerstoff, so haben wir 1550.

Die durch Oxydation des Schwefels entwickelte Wärmemenge ist schwer zu bestimmen. Ich glaubte anfangs



ohne Schwierigkeit dazu gelangen zu können. Dulong fand, im Mittel aus drei Versuchen, daß ein Gramm Schwefel bei Umwandlung in wasserfreie Schwefelsäure, 2601 Wärme liefere <sup>1)</sup>. Man brauchte also nur diese Zahl zu verdoppeln, um die Wärme von der Bildung eines Aequivalents Schwefel zu erhalten. Allein dieses würde die Summe der Wärme von drei Aequivalenten Sauerstoff seyn.

Um zu erfahren, welcher Theil dieser Summe von jedem der Sauerstoff-Aequivalente herrühre, glaubte ich zunächst, die bei Bildung der Schwefelsäure entstehende Wärme bestimmen zu müssen. Als ich indeß die Verbrennung des Schwefels in einem Calorimeter <sup>2)</sup> mittelst eines Luftstroms vornehmen wollte, gelangte ich nicht zum Ziel. Ich fügte also der Luft so viel Sauerstoff zu, daß die Verbrennung unterhalten, doch aber keine Schwefelsäure gebildet wurde. In drei Versuchen erhielt ich für 1 Grm Schwefel.

1) 2744,3	Dulong {	2719,5.
2) 2532		2452
3) 2437		2632.

Man sieht, daß die Zahlen beider Reihen zwischen denselben Gränzen schwanken. Ich glaubte anfangs, es hätte sich Schwefelsäure gebildet. Ich machte also den zweiten Versuch, indem ich die Producte der Verbrennung mit dem Ueberschuß der Luft durch eine Reihe von zehn, halb mit Wasser gefüllter Condensatoren streichen ließ. Es ist klar, daß alle, oder wenigstens die meiste Schwefelsäure, die sich durch die Verbrennung gebildet haben mochte, in dem Wasser des ersten Condensators befinden mußte. Allein dieses enthielt nicht mehr Schwefelsäure als das Wasser des letzten Condensators, d. h.

1) *Compt. rend. T. VII p. 876.* (Annal. Bd. XXXV S. 466.)

2) Von ähnlicher Einrichtung wie der von Dulong, dessen Princip übrigens, so viel ich weiß, zuerst von J. Watt angegeben ist. S. Crell's Annalen, 1786, Bd. I S. 138.

es enthielt nur eine Spur; denn Chlorbarium erzeugte darin einen Niederschlag, der bis auf eine Spur unlöslichen Sulfats in Säuren löslich war. Ich wiederholte also den Versuch mit reinem Sauerstoff, erhielt aber dasselbe Resultat, d. h. diese Verbrennung erzeugte nur schweflige Säure. Wir haben also für die Erzeugung eines Aequivalents schwefliger Säure 5202.

83) Ich habe mehre Versuche gemacht, um die vom dritten Sauerstoffatom der Schwefelsäure entwickelte Wärmemenge kennen zu lernen, aber ohne Erfolg. Ich werde nur summarisch davon sprechen. Die schweflige Säure übt auf die Salpetersäure eine instantane Wirkung aus, die zugleich heftig ist, so daß man sich genöthigt sieht, sie zu mäfsigen, durch Verdünnung der Salpetersäure bis zu einem gewissen Grad. Ich mußte dies Verfahren aufgeben: 1) weil man bei einer etwas beträchtlichen Menge Salpetersäure zu lange operiren muß, und dies die Angaben des Calorimeters unsicher macht, indem zu bedeutende Berichtigungen erforderlich werden; 2) weil selbst, wenn man vollkommen übereinstimmende Zahlen erhielt, sie doch nur Werth haben würden, wenn man die thermochemische Constitution der Salpetersäure vollkommen kennte, und so weit sind wir noch nicht.

Die schweflige Säure verwandelt das Bleihyperoxyd (Pb) augenblicklich in schwefelsaures Bleioxyd. Um daraus die gesuchte Zahl abzuleiten, muß man kennen: die Wärmemenge, welche bei Verbindung der Schwefelsäure mit dem Bleioxyd frei wird, und die Wärmemenge, welche das zweite Sauerstoffatom bei der Bildung des braunen Oxyds entwickelt. Die erstere Menge ist nicht schwierig zu erhalten; allein die zweite fehlte mir. — Ein anderes Mittel zu versuchen war: die Verbrennung eines Gemenges von Wasserstoff und schwefliger Säure mit Sauerstoff; allein das Zerplatzen eines meiner Gasometer, nöthigte mich, diesen Weg zu ver-

lassen, um ihn, nachdem einige Abänderungen an den Apparaten angebracht worden, wieder aufzunehmen.

84) Für den Augenblick wollen wir uns also mit einer Voraussetzung begnügen. Offenbar würde die Annahme abgeschmackt seyn, daß das letzte Atom mehr Wärme entwickle als das erste und zweite; wahrscheinlich ist, daß es weniger entwickelt; allein, nehmen wir an, die drei Atome entwickeln eine gleiche Wärmemenge, dann haben wir für die Summe der entwickelten Wärme:

aus der	S	mit 2 O	=5202
Verbin-	SO <sup>2</sup>	- O	=2601
dung	H <sup>2</sup>	- O	=4350
von	H	- S	=1550
			<hr/> 13703.

Sehen wir jetzt die Vertheilung der Wärme in der Hypothese, daß die Zusammensetzung der Säure durch die Formel  $H + \ddot{S}$  vorgestellt werde. Auch hier nehme ich an, daß jedes der vier Atome eine gleiche Wärmemenge entwickle und die Summe constant bleibe. Dann haben wir: Wärme aus der Verbindung

von S	mit 2 O	5202
- SO <sup>2</sup>	- O	2601
- SO <sup>3</sup>	- O	2601
- SO <sup>4</sup>	- H	3298
		<hr/> 13702.

Wir sehen, daß selbst in der so wahrscheinlichen Voraussetzung ein jedes der vier Sauerstoffatome gleichviel Wärme entwickle, diese Formel zu einer offenbaren Ungereimtheit führt, zu der Annahme nämlich, daß der Wasserstoff zu  $\ddot{S}$  eine Verwandtschaft hätte größer als die, welche die Elemente dieser hypothetischen Substanz unter einander verknüpfte, und daß, ungeachtet dieser großen Verschiedenheit, der Sauerstoff mit der wasserfreien Schwefelsäure ( $\ddot{S}$ ) verbunden bliebe, und nicht zum Wasserstoff (H) überginge, obwohl er mit

diesem letzteren 4350 und mit  $\ddot{S}$  blofs 2601 Wärme entwickelt.

Um recht die Unmöglichkeit der Annahme dieser Hypothese einzusehen, braucht man nur zu bedenken mit welcher Leichtigkeit der Wasserstoff, der schon verbunden ist, d. h. der seinen Wärmestoff zum Theil verloren hat, der Schwefelsäure Sauerstoff entzieht. Man darf z. B. nur Schwefelwasserstoffgas durch eine mit Schwefelsäurehydrat ( $H\ddot{S}$ ) befeuchtete Röhre treiben, um sogleich eine Ablagerung von Schwefel zu sehen, deren Ursprung nicht zweifelhaft seyn kann, da man fast zu gleicher Zeit am andern Ende der Röhre einen sehr starken Geruch nach schwefliger Säure verspürt. Hr. A. Vogel giebt sogar an, dafs diese Wirkung erst aufhöre, wenn die Säure mit drei Atomen Wasser verdünnt ist <sup>1)</sup>. Noch mehr, man erwähnt sogar, dafs der Schwefelwasserstoff der schwefligen Säure Sauerstoff entziehe.

Noch gröfser würden die Schwierigkeiten, wenn man das Kalium in Gegenwart von  $\ddot{S}$  voraussetzt. Da das Kalium weit mehr Wärme mit dem Sauerstoff entwickelt als der Wasserstoff, so müfste man voraussetzen, dafs die Verbindung  $\ddot{S}$  neben ihm bestehe, während wir wissen, dafs schon  $K\ddot{S}$  Sauerstoff an das Kalium abtritt.

Es bleibt also den Vertheidigern der Theorie, welche die wasserhaltigen Säuren als Wasserstoffsäuren ansehen, nur eine Hypothese, die: dafs die Summe des entwickelten Wärmestoffs nicht constant wäre. Wenn man ein wenig nachdenkt, so sieht man bald, dafs diels darauf hinausläuft, zu sagen, die Elemente behalten in diesen Verbindungen einen Theil ihres Wärmestoffs, der, unserer Annahme nach, entwickelt werden mufs. Allein da diels nur von Verbindungen angenommen werden kann, die eine wenig stabile Constitution besitzen, und, unter

1) Handbuch der theoretischen Chemie, von L. Gmelin, 1827, Bd. I S. 318.

Wärme-Entwicklung, leicht zu der andern Ordnung übergehen, so glaube ich, daß der partheiischste Vertheidiger der Theorie von den Wasserstoffsäuren Anstand nehmen werde, diese Theorie auf das schwefelsaure Kali anzuwenden.

Man sieht aus dem oben Gesagten, daß jede aus einem andern Zweige der Wissenschaft geschöpfte Betrachtung, die zur Annahme der Formel  $K\overset{+}{S}^{\cdot\cdot\cdot}$  (*Oxysulphion of potassium*, Daniell; *Sulphatoxide*, Graham) führen würde, zu einem ungereimten Resultate führt, folglich entweder im Princip oder in der Anwendung auf falschen Schlüssen beruht.

85) In der letzten Zeit ist eine sehr merkwürdige Arbeit von Hrn. Daniell erschienen <sup>1)</sup>. In dieser Arbeit, die ich für ein Muster wissenschaftlicher Unpartheilichkeit halte, hat Hr. Daniell, mittelst einer constanten Säule, die Wirkung eines Volta'schen Stromes auf Salzlösungen untersucht. Er schaltete in die Kette zwei Zersetzungs-Apparate ein, von denen der eine ein bloßes Voltameter voll Schwefelsäure war, der andere aber ein Voltameter mit zwei Zellen, die durch eine gekrümmte Röhre verbunden und mit einer Salzlösung gefüllt waren. Der Verfasser fand, daß beide Voltameter eine gleiche Menge Gas lieferten, d. h. daß die Menge des zersetzten Wassers in beiden gleich war. Als er aber aus einer der Zellen des Voltameters mit Scheidewand die Salzlösung herausnahm, fand er, daß eine Zersetzung des Salzes und Fortführung seiner Bestandtheile stattgefunden hatte. Die zur Zinkode hingeführte Menge Säure war aequivalent (oder beinahe) der entwickelten Sauerstoffmenge, und die zur Platinode hingeführte Menge Base entsprach dem entwickelten Wasserstoff. Um sich über diesen Versuch aufzuklären, ersetzte der Verfasser das einfache Voltameter durch eine Glasröhre, in der Chlor-

1) F. Daniell, on the electrolysis of secondary compounds. *Philosoph. Transact.* 1839, p. 99, et 1840, p. 209.

blei schmelzend erhalten wurde. Es setzte sich Blei an der Platinode ab, während sich an der mit Graphit bewaffneten Zinkode Chlor entwickelte. Die Menge des abgelagerten Bleis fand sich äquivalent (der in dem Zellen-Voltameter, welches die Salzlösung enthielt, entwickelten Wasserstoffmenge).

Aus diesem Versuche schließt er, daß, da eine und dieselbe Kraft, wenn sie unter gleichen Umständen wirkt, nicht eine einfache Wirkung auf einen Punkt und eine doppelte auf einen andern ausüben könne, das Erscheinen des Gases in dem Zellen-Voltameter nur eine secundäre Wirkung sey, die sich nur folgendermaßen erklären lasse: das schwefelsaure Kali ist eigentlich  $K+\ddot{S}$ . Der Strom führt K zur Platinode, wo es Wasser zersetzt und Wasserstoff entbindet, und  $\ddot{S}$  zur Zinkode, wo sich unter Sauerstoff-Entwicklung wasserhaltige Schwefelsäure bildet. Dieß Resultat steht, wie man sieht, in offenem Widerspruch mit dem, zu welchen man durch die Thermochemie geführt wird. Dieß zwingt mich, seine Haltbarkeit näher zu prüfen.

86) Offenbar ist der eben angeführte Schluß nur zulässig in der Annahme, daß das Voltameter ein absolutes Maas der Wirkung des Volta'schen Stromes liefere. Meines Wissens berechtigt aber nicht nur nichts zu dieser Voraussetzung, sondern diese beruht sogar auf einer andern noch weit gewagteren Hypothese <sup>1)</sup>, die

1) Die Deutlichkeit, mit der Hr. Daniell sich ausdrückt, kann keinen Zweifel bei dem Leser zurücklassen. Man liest in seiner Abhandlung p. 108: *Indeed, we must lay it down as a fundamental principle, in discussing the results of all these experiments, that the force which we have measured by its definite action, at any one point of a circuit cannot perform more than an equivalent proportion of work at any other point of the same circuit etc.*

*The sum of the forces which held together any number of ions in a compound electrolyte could, moreover, only have been equal to the force which held together the elements of a*

nämlich, *dafs die Kraft, welche die Elemente irgend eines zusammengesetzten Körpers verbunden hält, durchaus gleich sey der Kraft, welche die Elemente eines einfachen Elektrolyten vereinigt hält.* Hier ist eine *Pe- titio principii*.

Wenn die sonach zur Basis des ganzen Systems angenommene Hypothese wahrscheinlich wäre, so könnte man sich noch einer Täuschung hingeben; allein sie hat alle Analogien der Chemie gegen sich. Wir wissen fast noch nichts über die Verwandtschaft; wenn es aber erlaubt ist, aus allen dahin gehörigen Thatsachen einen einzigen Schlufs zu ziehen, so ist es der, *dafs sie sicherlich ihre Wirkung nicht in gleichem Grade auf alle Substanzen ausübt.*

Die nothwendige Folge hievon ist, *dafs alle Versuche, welche man als Beweise angeführt hat, eine ganz andere Auslegung erleiden werden, als man von ihnen machte.* Ich will nur ein einziges Beispiel auswählen, dieselben Versuche, welche Hr. Daniell anführt. Der nämliche Strom liefert in einem der Apparate ein Atom Blei und ein Atom Chlor, und in dem andern ein Atom Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff, nebst einem Atom Kali und einem Atom Schwefelsäure. Hier haben wir also zwei Atome an einer Seite und vier an der andern, und man versichert, *dafs zwei und vier eine Gleichheit bilden!* — Um diese Behauptung zu rechtfertigen sagt man, das Atom Sauerstoff und das Atom Wasserstoff seyen secundäre Producte. Offenbar liegt in dem Ausdruck *secundäres Product* die Auflösung des Räthsels. Man nimmt ihn in einer Bedeutung, welche die Chemie nicht anerkennt. Gesetzt, um nichts unbestimmt zu lassen, das Chlorblei wäre vollkommen löslich in Aether

*single electrolyte, electrolyzed at the same moment in one circuit. We cannot admit that after the decomposition of the water there was any excess of force applicable to the decomposition of the salt.*

oder einer anderen Flüssigkeit, welche der Strom nicht zersetzte. Es setzt sich Blei ab, und das frei gemachte Chlor wird von der Flüssigkeit absorbirt; statt des Chlors wird sich ein gleiches Volum Chlorwasserstoff zersetzen. Hier würde man mit Recht sagen: die Chlorwasserstoffsäure ist ein secundäres Product. Allein man bemerke wohl, dießs secundäre Product hat sich nicht umsonst gebildet. Die Hälfte des Chlors ist in der Flüssigkeit geblieben, und hat ein gleiches Volum Wasserstoff ausgeschieden. Die Summe der entwickelten (in Freiheit gesetzten) Elemente bleibt durchaus dieselbe; es fand nur eine Substitution statt. Wenn die Kraft, welche, unserer Voraussetzung nach, nur zwei Atome zersetzen kann, ihre ganze Wirkung ausübt, so wird sie auf keine Weise vier Atome zersetzen. Dießs versteht die Chemie unter secundärer Action; sie läßt eine Transformation zu, aber keineswegs eine Verdopplung der Wirkung, die mit den best begründeten Principien der Theorie der Aequivalente im Widerspruch stände.

87) Könnten noch einige meiner Leser, die vielleicht die Wichtigkeit der schönen Substitutionstheorie, die wir Hrn. Dumas verdanken, nicht ganz eingesehen hätten, Zweifel hegen an der Triftigkeit meiner Argumentation, und an diese Theorie appelliren, wie es geschehen ist, so bemerke ich, daßs die Substitutionstheorie vermöge ihrer Natur mit der der Aequivalente zusammenfällt und niemals mit dieser in Widerspruch treten kann. — Allein kehren wir zur Abhandlung des Hrn. Daniell zurück.

Dieser geschickte Beobachter, der nichts versäumt hat, um sich aufzuklären, erwähnt, daßs ein Thermometer in dem Zellen-Voltameter, worin die Zersetzung des Salzes geschah, eine Temperatur von  $130^{\circ}$  F. ( $54^{\circ},4$  C.) anzeigte, während ein Thermometer in dem einfachen Voltameter nur  $67^{\circ}$  F. ( $19^{\circ},4$  C.) angab. — erinnert man sich nun der nothwendigen Folgerungen aus meinen thermochemischen Untersuchungen, so sieht man, daßs die



Ausscheidung der Schwefelsäure an der einen Seite und des Kalis an der andern nicht geschehen konnte; ohne dass nicht eine bestimmte Wärmemenge gebunden und dadurch für die Beobachtung unwahrnehmbar wird; daraus folgt, dass die scheinbare Wärme-Entwicklung noch unterhalb der wahren blieb. Es ist also ganz klar, dass die *Summe der ausgeübten Wirkung* nicht gleich war in beiden Apparaten.

88) Eine nothwendige Folge von diesem Resultat ist: dass ein Theil des Stroms den einen Apparat durchlief, ohne darin eine merkliche Wirkung zu erzeugen. Dieses Resultat wird durch die ersten Versuche des Hrn. Faraday bestätigt, da derselbe fand, dass die Zersetzung nicht eher begann, ehe der Strom nicht einen gewissen Grad von Intensität erlangt hatte, so wie noch durch viele andere, die der berühmte Verfasser anders auslegt. So lange man einem Schriftsteller nur eine *Petitio principii* vorwerfen kann, giebt es für ihn eine Alternative, die: die Wahrheit geahnet zu haben. Sobald aber seine Schlüsse mit andern Thatfachen in Widerspruch stehen, muss man erstere einer sorgfältigen Prüfung unterwerfen. Die Versuche unseres Kollegen Hrn. Jacobi <sup>1)</sup>, welche eine Beziehung zwischen der Ablenkung der Magnethadel und der vom Voltameter gelieferten Gasmenge aufstellen, verlieren dadurch nichts von ihrem Werth; allein sie geben nicht besser ein absolutes Maass als das Voltameter, welches (wenn man nur diesen Vergleich erlauben will) für den Strom nichts mehr als ein Thermometer für die Wärme ist; diess giebt die Temperatur, aber nicht die absolute Wärmemenge.

Hoffentlich begreift man leicht, dass es nicht meine Absicht ist, einen Gegenstand zu verfolgen, dessen sich schon so geschickte Hände bemächtigt haben, und dass es für mich hinreicht, die Gründe anzugeben, weshalb ich nicht den Schluss für gültig halten kann, den man geglaubt hat auf die Constitution der Salze ausdehnen zu können, und der im Widerspruch steht mit den thermochemischen Untersuchungen, die mich beschäftigen.

89) Ich hatte früher (§. 12) gefunden, dass, wenn Schwefelsäure von der durch die Formel angezeigten Zusammensetzung verbunden wurde mit einer eben so angezeigten Zahl von Atomen (Wasser), das Verhältniss

1) *Bullet. scient. T. V p. 353.* (Annal. Bd. XXXVIII S. 26.)

der entwickelten Wärmemengen folgendermassen durch die daneben gesetzten Zahlen ausgedrückt werden könne.

$\ddot{S} + \dot{H}$	8
$\ddot{S} \dot{H} + \dot{H}$	2
$\ddot{S} \dot{H}^2 + \dot{H}$	1
$\ddot{S} \dot{H}^3 + \dot{H}^3$	1
$\ddot{S} \dot{H}^6 + \dot{H}$	1

Hieraus sieht man, dafs das dritte hinzugefügte Wasseratom eine Wärme-Einheit entwickelt. Allein, wie verhält sich diese Einheit, für welche wir früher die Zahl 38,9 gefunden haben, wenn man fortfährt die Säure zu verdünnen? Wir sehen, dafs es gerade drei Atome Wasser bedarf, um diese Wärmemenge zu entwickeln, wenn wir uns der Säure  $\ddot{S} \dot{H}^3$  bedienen. Es fragt sich nun, wie viel das vierte, fünfte, sechste Wasseratom entwickle. Man könnte anfangs meinen, das vierte Atom entwickle halb so viel als das dritte, und so fort die übrigen. Allein die feste Gränze von drei Atomen Wasser für die Wärme-Einheit oder 38,9 beweist, dafs dem nicht so seyn könne. Nur die Erfahrung kann also die Frage entscheiden. Da indess die Wärmemenge sehr schwach wird, so steigen die Unsicherheiten des Versuchs in demselben Verhältnifs als die Zahl abnimmt. Ich habe erhalten:

im Calorimeter:	durch die Mengungsmethode:
21,8	21,44
21,2	20,48
20,08	21,20
Mittel 21,02	Mittel 21,04.

Es ist nicht wahrscheinlich, dafs diese Ziffer sehr von der Wahrheit abweicht. Allein wie auslegen? darf man voraussetzen, sie sey  $\frac{1}{2}$ , dann würde die Einheit 42, eine offenbar zu hohe Zahl. Bei Fortsetzung derselben Untersuchung für das fünfte und sechste Atom erhielt ich Zahlen, von denen ich mir keine klare Rechenschaft geben konnte; allein da die Wärme-Entwicklung zu schwach wird, um, bei der angewandten Methode, gute Resultate zu geben, so wollen wir für den Augenblick diese Untersuchung fallen lassen und beim vierten Wasseratom stehen bleiben. Es nähert sich genugsam der Hälfte, um

vorauszusetzen, daß die Abweichung davon von Beobachtungsfehlern herrührt. Allein, auf welcher Seite lagen die Fehler?

Es war natürlich zu meinen, daß die Zahl 38,9, als nach der ganzen, von der Säure gelieferten Wärmemenge bestimmt, zu klein sey, weil die Beobachtung an größeren Temperatur-Erhöhungen gemacht wurde, und sich wohl voraussetzen liefs, daß dabei nicht jeder Verlust vermieden worden. Ich hielt es daher für nöthig diese Zahl zu prüfen. Früher bereitete und versuchte ich nach und nach die Säuren  $\text{H}\ddot{\text{S}}$ , dann  $\text{H}^2\ddot{\text{S}}$ , dann  $\text{H}^3\ddot{\text{S}}$  u. s. w. Schon die Bereitung einer Säure von festgesetztem Wassergehalt konnte eine Fehlerquelle seyn. Ich hatte nicht mehr nöthig zu diesem Mittel zu greifen. Um jede Umschreibung zu vermeiden, will ich die Zahl 38,9 ein Wärme-Aequivalent nennen. Die Anzahl der Wärme-Aequivalente, welche jede Säure entwickelt, kann als sicher bekannt angesehen werden; es bleibt nur übrig, dieses Aequivalent selber zu verificiren. Ich konnte also eine Säure von irgend einer Dichte nehmen, sobald nur ihre Zusammensetzung bekannt war. Diefs ist besonders vortheilhaft für eine Säure von der Dichte 1,84, welche sich der Zusammensetzung  $\text{H}\ddot{\text{S}}$  nähert. Bei dieser Dichte sind die Angaben des Aräometers sehr unsicher; das Beste ist, die Säure mit einer bekannten Menge Wasser zu verdünnen, dann ihre Dichtigkeit zu nehmen und ihre Zusammensetzung zu berechnen.

Gesetzt also wir hätten gefunden, die angewandte Säure enthalte  $a$  wasserfreie Säure im Zustand von  $\text{H}^2\ddot{\text{S}}$ , so ist klar, daß  $\text{H}\ddot{\text{S}}$ , wenn es mit so viel Wasser verdünnt worden, um  $\text{H}^6\ddot{\text{S}}$  zu geben, vier Wärme-Aequivalente entwickeln wird, während  $\text{H}^2\ddot{\text{S}}$ , bis zur selben Gränze verdünnt, nur zwei giebt. Wir haben also zur Herleitung des Werthes des Wärme-Aequivalents:

$$x = \frac{Mt'}{4a + 2b},$$

worin  $M$  die Masse des Calorimeters mit seinem Inhalt, berichtigt wegen der specifischen Wärme, und  $t'$  die Temperatur-Erhöhung ist. Wesentlich ist zu bemerken, daß man die größte Sorgfalt darauf verwenden muß,

dafs die Säure beim Ausgang aus dem Versuch möglichst genau die Zusammensetzung  $\text{H}^* \ddot{\text{S}}$  oder  $\text{H}^* \ddot{\text{S}}$  habe. Ich habe mehrmals diese letztere Alternative gewählt, weil sie der Zahl einen etwas gröfseren Werth zu geben trachten mußte. Die so erhaltenen Werthe von  $x$  waren:

38,88

38,28

38,09

38,83

39,23

39,23

Mittel 38,85.

Diese Versuche wurden in einem weit gröfseren Calorimeter, als ich früher benutzte, gemacht, und die angewandte Säure ( $\text{H} \ddot{\text{S}}$ ) ging von 1,5 bis 2 Kilogrammen. Ich glaubte hier der Anführung der Details überhoben zu seyn, weil die oben auseinandergesetzten Gründe mir die Pflicht auflegen, die absolute Bestimmung des Aequivalents mit aller möglichen Strenge wieder vorzunehmen. Die für das Aequivalent erhaltene Zahl ist also fast dieselbe, welche ich früher erhalten hatte. Mehrere Versuche, denen ich nicht ganz die gewünschte Genauigkeit geben konnte, liefsen mich vermuthen, dafs die Theilung dieses Aequivalenten nicht über die Hälfte hinaus getrieben werden konnte, was darauf zurückkommt zu sagen, 38,85 sey das einfache oder doppelte Aequivalent, ohne dafs es mir möglich ist, mich für die eine oder die andere Alternative zu entscheiden. Diefs ist ein Fall, der bei der Bestimmung des Aequivalentes wägbarer Stoffe vorkommt. Wenn es aber ein untheilbares Aequivalent giebt, kann es nicht von einer zur andern Substanz variiren, sondern mufs für alle dasselbe seyn. Um mich über diese wichtige Frage aufzuklären, wandte ich mich zu der Salpetersäure.

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)